

# **Dynamik und Stabilität dünner Fluidlamellen mit aktiven Phasengrenzen**

Vom Fachbereich Physik  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Ing. Dirk Simon  
aus Offenbach

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ellermeier  
Korreferenten: Prof. Dr. rer. nat. Hans Buggisch  
Prof. Dr. rer. nat. Barbara Drossel

Tag der Einreichung: 16.12.2005  
Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2006

Darmstadt 2007

D 17



*Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Mechanik der Technischen Universität Darmstadt.*

*Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ellermeier danke ich ganz herzlich für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und Förderung, sowie für die zahlreichen interessanten Anregungen und Diskussionen.*

*Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Buggisch gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Begleitung über die Jahre der Entstehung dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats.*

*Frau Prof. Dr. rer. nat. Barbara Drossel danke sehr herzlich für die spontane und unkomplizierte Übernahme des zweiten Korreferats.*

*Darüberhinaus gilt mein besonderer Dank meinen Freunden, die mich in der Zeit der Entstehung dieser Arbeit stets unterstützt haben.*



# Zusammenfassung

## **Dynamik und Stabilität dünner Fluidlamellen mit aktiven Phasengrenzen**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem dynamischen Verhalten von Fluidlamellen, die unter dem Einfluss nichtklassischer Kräfte, wie z.B. den Dispersionskräften, den Hydrationskräften, den DLVO-Kräften (Zeta-Potentiale an den Phasengrenzen), solutalen Marangonieffekten und anderen oberflächenrheologischen Effekten, die typisch für dünne Filme sind, stehen. Das als isotherm betrachtete System besitzt zwei freie Phasengrenzen, die ionische Tenside tragen. Das Fluid der Volumenphase wird als inkompressibel und newtonsch angenommen. Störungen des uniformen Gleichgewichtszustandes bewegen sich als varikose Dickenschwankungen durch das System. Unter den, in dieser Arbeit beschriebenen, Bedingungen können die Interaktionen der einschlägigen, nichtklassischen Kräfte sowohl stabilisierend als auch destabilisierend wirken, was schließlich zum Kollaps des Films oder zur Musterbildung führt. Die Abhängigkeit dieser Phänomene von der Oberflächenkonzentration des adsorbierten Tensids ist Teil der Modellbildung. Modellentwicklung, analytische und numerische Lösungen werden vorgestellt.



# Abstract

## **Dynamics and Stability of Thin Fluid Lamellae With Active Phase Boundaries**

This thesis considers dynamic behaviour of fluid lamellae subject to non-classical forces, i.e. disjoining pressures, hydration forces, DLVO forces (zeta potentials at phase boundaries), solutal Marangoni and other surface rheological effects typical for thin films. The isothermal system has two free phase boundaries carrying ionic surfactants. The bulk fluid is considered incompressible and Newtonian. Perturbations of the equilibrium (uniform) state propagate through the system as varicose thickness variations. Under conditions specified in the paper the interactions of the salient non-classical forces may be either stabilizing or destabilizing leading to film rupture or pattern formation. The motion of the bulk is either characterized by lubricating flow or plug flow. The dependence of these phenomena with respect to the surface concentration of the adsorbed material is included. Model development, analytical as well as numerical solutions are presented.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Modellbildung</b>	<b>13</b>
2.1	Bilanzgleichungen der Fluidodynamik . . . . .	13
2.2	Intermolekulare Kräfte . . . . .	20
2.2.1	Die Derjaguin-Näherung . . . . .	20
2.2.2	London-van der Waals-Kräfte . . . . .	21
2.2.3	Elektrische Doppelschichten . . . . .	22
2.2.4	Hydrationskräfte . . . . .	26
2.2.5	Potential . . . . .	27
2.3	Kapillar- und Marangonieffekte . . . . .	30
2.4	Sekundäreffekte . . . . .	32
2.5	Asymptotische Modellierung . . . . .	34
2.5.1	Entdimensionierung . . . . .	34
2.5.2	Asymptotisches Modell A . . . . .	37
2.5.3	Asymptotisches Modell B . . . . .	38
2.6	Dimensionslose intermolekulare Kräfte . . . . .	41
2.7	Gleichungssystem Modell A . . . . .	43
2.8	Gleichungssystem Modell B . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Schwach nichtlineare Systeme</b>	<b>45</b>
3.1	Instabilitäten und Filmkollaps . . . . .	45
3.1.1	Landau-Theorie . . . . .	48
3.1.2	Kollaps . . . . .	56
3.1.3	Superkritisch stabile Muster . . . . .	57
3.1.4	Gebiete großer Ausdehnung . . . . .	61
3.1.5	Andere Verzweigungsszenarien . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Stark nichtlineare Systeme</b>	<b>67</b>
4.1	Numerische Simulation des Kollapsprozesses . . . . .	67
4.2	Musterbildung . . . . .	74
4.3	Stationäre Wellen . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>83</b>
5.1	Grenzschicht-Modell . . . . .	83
5.2	Nichtgleichgewichts-Marangoni-Effekte . . . . .	83
5.3	Akustik von Fluidlamellen . . . . .	83
5.4	Stationäre Lösungen . . . . .	84
5.5	Strömungsinstabilitäten in den Oberflächen . . . . .	84
5.6	Bilder von Stoßfronten . . . . .	85
<b>A</b>	<b>Symbole</b>	<b>87</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Fluidlamellen tauchen in verschiedenen Erscheinungsformen in der Verfahrenstechnik oder auch im Alltagsleben auf. Die häufigsten Erscheinungsformen sind Emulsionen und Schäume. Wenn Emulsionen hochkonzentriert sind oder Schäume einen geringen Flüssigkeitsanteil besitzen, werden die Lamellen sehr dünn. Die Emulsions- oder Schaumlamelle kann man sich in einem solchen Fall als ebene Seifenhaut vorstellen.

Die Bezeichnung Fluidlamelle wurde nicht ohne Grund dem Begriff Fluidfilm vorgezogen. Eine Fluidlamelle ist dadurch charakterisiert, indem zwei Grenzflächen vorliegen, die beide oberflächenaktiv, chemisch aktiv oder auch tangential mobil sein können. Die meisten Arbeiten über die Dynamik dünner Filme behandeln Flüssigkeitsfilme auf einem festen Untergrund. Solche Systeme besitzen nur eine freie Grenzfläche. Die Charakterisierung der geometrischen Verhältnisse als dünn bedeutet in dieser Arbeit weit mehr als nur ein asymptotisches Maß. Das betrachtete System ist auch in physikalischer Hinsicht so dünn, daß Effekte auftreten, die erst bei Abmessungen von etwa eintausend Moleküldurchmessern eine Rolle spielen. Diese Effekte werden phänomenologisch im Rahmen der Kontinuumsphysik modelliert.

In der physikalischen Modellierung werden klassische Grenzflächenerscheinungen wie Oberflächenspannung, Marangonieffekt, Oberflächenviskosität und Grenzflächendiffusion berücksichtigt. Darüberhinaus werden auch die Einflüsse intermolekularer Kräfte betrachtet. Als intermolekulare Erscheinungen finden sich in dieser Arbeit die London-van der Waals-Kräfte, die Kräfte der elektrischen Doppelschichten, die Hydrationskräfte sowie die Konzentrationsabhängigkeiten dieser Größen, die in den folgenden Kapiteln Sekundäreffekte genannt werden.

Die ersten Untersuchungen von Schäumen beschäftigen sich mit geometrischen und optischen Eigenschaften solcher Systeme. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde die erste Auflage von Boys' Lehrwerk [6] veröffentlicht. Eine aktuellere Darstellung des Themas findet man z.B. bei Isenberg [19]. Eine sehr umfassende und aktuelle Darstellung zur Physik von Schäumen findet man im Lehrbuch von Weaire und Hutzler [45]. Dort werden u.a. das Drainageverhalten von Schaumlamellen und die Rheologie von Schäumen behandelt. Die Fragen der Stabilität von Schaumlamellen und die Kollapsdynamik werden allerdings dort als offene Fragen dargestellt. Ein recht intensiv bearbeitetes Feld ist das Drainageverhalten von Schaumlamellen. Der Artikel *Thin Liquid Film*

*Physics* von Kralchevsky, Danov und Ivanov [21] beinhaltet eine aktuelle Darstellung des Themas Film Drainage. Darüberhinaus findet man in [21] eine umfassende Zusammenstellung der relevanten Kräfte in dünnen Filmen. Besonders erwähnenswert ist an dieser Stelle die Arbeit von Valkovska und Danov [43], in der Einflüsse ionischer Tenside auf die Drainagegeschwindigkeit untersucht werden.

In dem Artikel *Thin Liquid Films* [42] stellt Sheludko ein Meßverfahren zur Bestimmung der intermolekularen Kräfte in dünnen fluiden Filmen vor. Aktuelle Arbeiten von Yaros, Newman und Radke [47], Ruckenstein und Manciu [27],[38] und Langevin [23], die auf Messungen an statischen Filmen zurückgreifen, legen nahe, daß in dünnen Filmen van der Waals-Kräfte, elektrische Doppelschichten und Hydrationskräfte gleichermaßen eine Rolle spielen können. Bezüglich konkreter Materialparameter findet man nur sehr wenig in der einschlägigen Literatur. Die Lehrwerke von Israelachvili [20] und Adamson/Gast [2] haben sich in diesem Zusammenhang noch als die reichhaltigsten Quellen herausgestellt.

Die ersten Stabilitätsbetrachtungen, die unter Berücksichtigung intermolekularer Kräfte durchgeführt wurden, waren die Arbeiten von Derjaguin und Landau sowie Verwey und Overbeek [44]. Es handelt sich dabei um statische Stabilitätsbetrachtungen an kolloidalen Dispersionen. Die ersten Betrachtungen kollabierender Filme auf einem festen Untergrund gehen auf numerische Berechnungen von Williams und Davis [46] sowie Prevost und Gallez [33] zurück. In den Arbeiten von Ida und Miksis [17],[18] wurde der Kollaps freier Fluidlamellen numerisch simuliert.

Die Landau-Theorie wurde erstmals von Erneux und Davis [11] zur Bestimmung der Kollapszeiten freier Fluidfilme verwendet. Diese Technik wurde später von Rubinstein und Leshansky [36],[24] sowie Rubinstein und Bankoff [37] mehrfach verwendet, um Kollapszeiten instabiler Filme zu berechnen. Erneux und Gallez [12] sowie de Souza und Gallez [10] verwenden die Landau-Theorie, um die Musterbildung von dünnen Fluidfilmen auf einem festen Untergrund zu untersuchen. Die wesentlichen Erkenntnisse zur Dynamik dünner fluiden Filme sind im Übersichtsartikel von Oron, Bankoff und Davis [32] zusammengefaßt.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die physikalischen Modelle entwickelt. Die Berücksichtigung der Grenzflächenviskosität beim Filmkollaps und die Entwicklung der Sekundäreffekte stellen neue Aspekte dar. Im dritten Kapitel werden Methoden der Störungsrechnung benutzt, um das postkritische Verhalten instabiler Filme zu untersuchen. Es werden erstmals die Einflüsse der Oberflächendiffusion und der Sekundäreffekte diskutiert. Der Musterbildungsprozeß wird für einen freien Film untersucht und in einer Stabilitätskarte dargestellt. Es wurden zwei neue Verzweigungsmechanismen gefunden, wobei der eine direkt auf die Verhulst-Gleichung, der andere auf eine Zeldovich-Barenblatt-Gleichung als Amplitudenevolution führt. Für diese Fälle können ebenfalls analytisch Kollapszeiten ermittelt werden. Im vierten Kapitel wird erstmals ein systematischer und quantitativer Vergleich zwischen asymptotisch und numerisch ermittelten Kollapszeiten gemacht. Darüberhinaus werden im stark nichtlinearen Bereich Musterbildungsprozesse vorgefunden.

## Kapitel 2

# Modellbildung

### 2.1 Bilanzgleichungen der Fluiddynamik

Die betrachtete Fluidlamelle wird als Mehrphasensystem betrachtet. Man unterscheidet zwischen der Volumenphase und den Oberflächen. Grund für diese Unterteilung sind besonderen physikochemischen Eigenschaften der Oberflächen. Die Evolutionsgleichungen für die Schichtdicke, die Netzmittelkonzentration und die Oberflächenmobilität werden durch Bilanzierung der Massen- und Impulsströme gewonnen. Es wird zunächst ein Ausschnitt der Fluidlamelle betrachtet (Abb. 2.1). An dieser Stelle werden zwei geometrische Einschränkungen getroffen. Es werden ebene Strömungsverhältnisse (Reduktion auf 2-D-Geometrie) angenommen. Ferner sei das System spiegelsymmetrisch bezüglich  $y = 0$ .

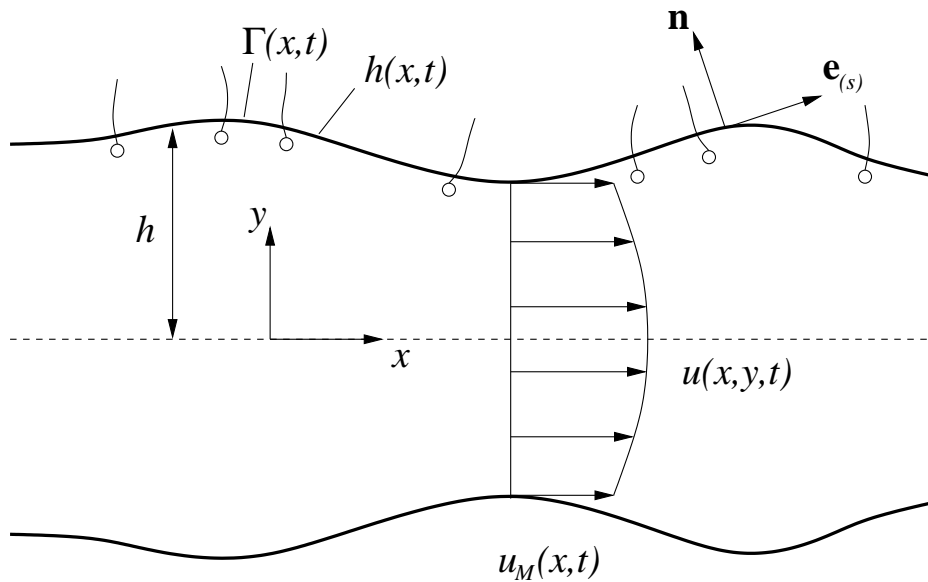


Abb. 2.1

Die Geometrie der Oberfläche wird durch die Bogenlänge  $s$ , den Normalenvektor  $\mathbf{n}$  und den Tangentialvektor  $\mathbf{e}_{(s)}$  beschrieben.

$$ds := \sqrt{1 + h_x^2} dx \quad (\text{Bogenlängeninkrement der Oberfläche}) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{n} := \frac{-h_x \mathbf{e}_{(x)} + \mathbf{e}_{(y)}}{\sqrt{1 + h_x^2}} \quad (\text{Normalenvektor der Oberfläche}) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{e}_{(s)} := \frac{\mathbf{e}_{(x)} + h_x \mathbf{e}_{(y)}}{\sqrt{1 + h_x^2}} \quad (\text{Tangentialvektor der Oberfläche}) \quad (2.3)$$

Dabei stellt die Größe  $h$  die halbe Schichtdicke der Fluidlamelle dar. Die Indizes  $x$  und  $y$  stellen partielle Ableitungen in der jeweiligen Raumrichtung dar. Bei Vektorkomponenten in bestimmten Richtungen und bei den Einheitsvektoren sind die Indizes stets in Klammern geschrieben. Partielle Zeitableitungen werden durch einen Punkt symbolisiert.

$$(\cdot)_x := \frac{\partial(\cdot)}{\partial x}$$

$$(\cdot)_y := \frac{\partial(\cdot)}{\partial y}$$

$$(\cdot)^\cdot := \frac{\partial(\cdot)}{\partial t}$$

Das Fluid in der Volumenphase sei inkompressibel und newtonsch. In der Flüssigkeit befinden sich allerdings geladene Teilchen (Ionen), die auf die elektrostatischen Potentiale der Grenzflächen reagieren. Die Massenbilanz reduziert sich auf ein divergenzfreies Geschwindigkeitsfeld. Die Geschwindigkeitskomponenten entlang der  $x, y$ -Achsen werden mit  $u(x, y, t)$  und  $v(x, y, t)$  bezeichnet.

$$u_x + v_y = 0 \quad (2.4)$$

Die Impulsbilanz in der Volumenphase ist durch die Navier-Stokes-Gleichungen gegeben, wobei zusätzliche elektrostatische Volumenkräfte wirksam sind.

$$\rho \dot{u} + \rho u u_x + \rho v u_y = -p_x + \mu u_{xx} + \mu u_{yy} + \rho_e E_{(x)} \quad (2.5)$$

$$\rho \dot{v} + \rho u v_x + \rho v v_y = -p_y + \mu v_{xx} + \mu v_{yy} + \rho_e E_{(y)} \quad (2.6)$$

Der Vektor  $\mathbf{E}(x, y, t)$  stellt die elektrische Feldstärke dar. Die elektrische Ladungsdichte wird durch  $\rho_e(x, y, t)$  beschrieben.

Die zuvor unterstellte Spiegelsymmetrie erlaubt es zwei Randbedingungen auf der  $x$ -Achse ( $y = 0$ ) zu stellen.

$$u_y(y=0) = 0 \quad (2.7)$$

$$v(y=0) = 0 \quad (2.8)$$

Die kinematische Randbedingung an der Oberfläche ist durch

$$v(y=h) = \dot{h} + u(y=h)h_x \quad (2.9)$$

gegeben. Ferner werden Randbedingungen für den Spannungsvektor an der Grenzfläche formuliert. Die Spannungskomponente normal zur Oberfläche setzt sich zusammen aus der Flächendichte der intermolekularen Kräfte ( $\Pi_D$  disjoining pressure) und dem Produkt aus der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) mit der Oberflächenkrümmung.

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}(y=h) \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma h_{xx}}{\left(\sqrt{1+h_x^2}\right)^3} - \Pi_D \quad (2.10)$$

Die Trägheit der Grenzfläche wird an dieser Stelle vernachlässigt. Eine Begründung dafür folgt später bei den asymptotischen Annahmen<sup>1</sup> Es wird an dieser Stelle bereits angenommen, daß die intermolekularen Kräfte nur in Normalenrichtung wirken. Diese Annahme wird später bei der Modellierung dieser Kräfte begründet. Die Tangentialkomponente des Spannungsvektors setzt sich aus dem Oberflächengradienten der Oberflächenspannung, der Trägheit des Netzmittels und einem viskosen Widerstand ( $\mu_s$  Oberflächenviskosität) zusammen.

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}(y=h) \cdot \mathbf{e}_{(s)} = \frac{\partial \sigma}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial s} \left( \mu_s \frac{\partial \bar{u}}{\partial s} \right) - \Gamma \dot{\bar{u}} - \Gamma \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial s} \quad (2.11)$$

$$\bar{u} := \mathbf{u}(y=h) \cdot \mathbf{e}_{(s)} \quad (2.12)$$

Durch Integration der Kontinuitätsgleichung (2.4) über die Schichtdicke erhält man unter Beachtung der kinematischen Randbedingung (2.9) die Evolutionsgleichung für  $h(x, t)$ .

$$\dot{h} + \left( \int_0^{h(x,t)} u(x, y, t) dy \right)_x = 0 \quad (2.13)$$

---

<sup>1</sup> Alle zur Oberfläche senkrechten Effekte der Grenzflächenträgheit skalieren mit  $\delta^2$ . Wobei  $\delta \ll 1$  das Aspektverhältnis des Systems darstellt.

Es werden weiterhin Gleichungen für die Ladungsdichte ( $\rho_e$ ), die Konzentrationen der Hintergrundionen ( $c_i$ ) und das elektrische Feld ( $\mathbf{E}$ ) benötigt. Das elektrische Feld wird als quasistationär und rotationsfrei angenommen. Der Vektor der elektrischen Feldstärke läßt sich deswegen als Gradient einer skalaren Potentialfunktion darstellen.

$$\text{rot } \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = -\text{grad } \phi \quad (2.14)$$

Die Ladungserhaltung wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben.

$$\text{div grad } \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon} \quad (2.15)$$

Die Gleichungen (2.14) und (2.15) sind die Grundgleichungen der Elektrostatik. Das Potential an der freien Oberfläche ist das elektrische Potential der mobilen Grenzfläche (Zeta-Potential). In der Mitte der Schicht wird, analog zum Geschwindigkeitsfeld, Symmetrie für das elektrische Feld gefordert.

$$\phi(y = h) = \zeta \quad (2.16)$$

$$\phi_y(y = 0) = 0 \quad (2.17)$$

Die Ladungsdichte läßt sich aus den Konzentrationen der unterschiedlichen Hintergrundionen ( $c_i$ ), den zugehörigen Valenzzahlen ( $z_i$ ) und der Faraday-Konstanten ( $F$ ) berechnen (siehe auch [34]).

$$\rho_e = F \sum z_i c_i \quad (2.18)$$

Für jede gelöste Komponente  $i$  wird jeweils eine Nernst-Planck-Gleichung formuliert. Diese Gleichungen stellen die Komponenten-Massenbilanzen dar und beschreiben den konvektiven, den diffusiven und den elektrodifusiven Transport der jeweiligen Spezies.

$$\dot{c}_i + \mathbf{u} \cdot \text{grad } c_i = \text{div} \left( D_i \text{grad } c_i + D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \text{grad } \phi \right) \quad (2.19)$$

Eine Einführung in das Nernst-Plancksche Transportmodell, aus der sich die Form der rechten Seite ergibt und in die Modellierung elektrokinetischer Strömungen kann man in den einschlägigen Lehrbüchern der Physikochemischen Hydrodynamik ([25], [34]) finden.



Die Massenbilanz des Netzmittels wird an einem infinitesimalen Ausschnitt der Filmoberfläche gewonnen. Das betrachtete Intervall  $dx$  sei fest, die Bogenlänge  $ds$  und die  $y$ -Position seien zeitabhängig. Es wird angenommen, das Netzmittel befände sich ausschließlich an der Oberfläche (unlösliches Netzmittel). Als Symbol für die Flächendichte des Netzmittels in der Grenzfläche wird  $\Gamma$  verwendet.

### Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten

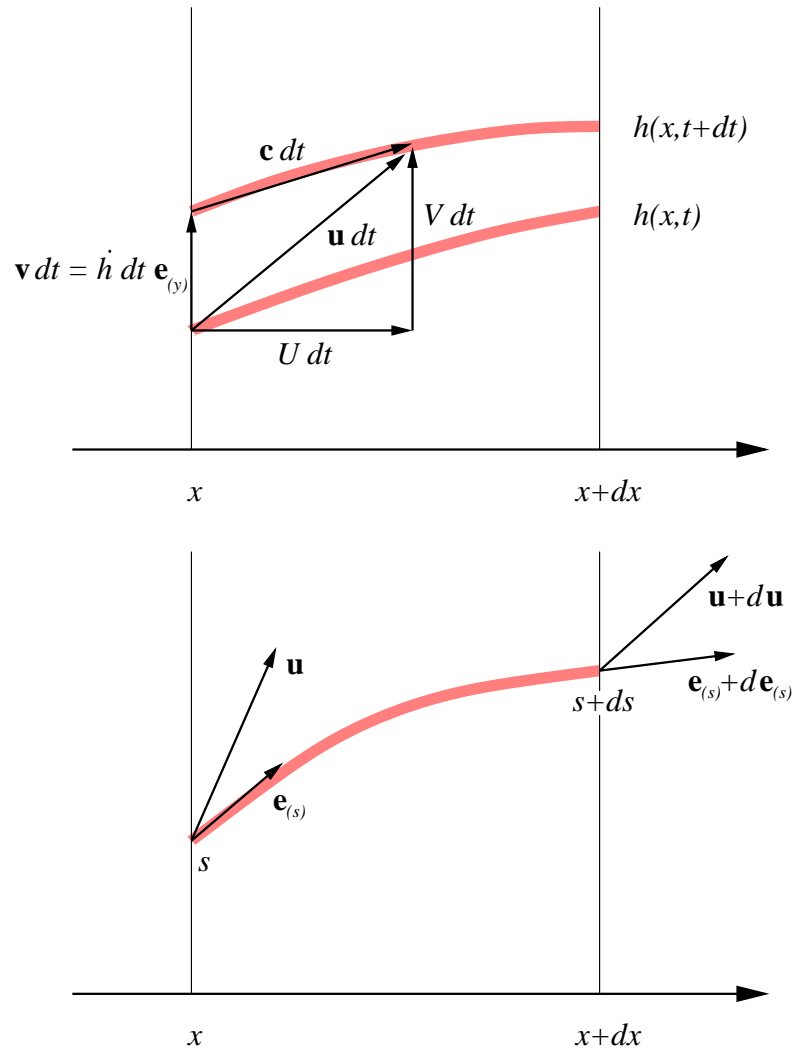


Abb. 2.2

Der Vektor  $\mathbf{u}$  stellt die Partikelgeschwindigkeit an der freien Oberfläche dar. Der Vektor  $\mathbf{v}$  beschreibt die vertikale Geschwindigkeit des Oberflächenelementes.

$$\mathbf{u} := u(y = h) \mathbf{e}_{(x)} + v(y = h) \mathbf{e}_{(y)} = U \mathbf{e}_{(x)} + V \mathbf{e}_{(y)} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{v} := \dot{h} \mathbf{e}_{(y)} \quad (2.21)$$

$$U := u(y = h) \quad (2.22)$$

$$V := v(y = h) \quad (2.23)$$

Der Vektor  $\mathbf{c}$  ist die Partikelgeschwindigkeit relativ zum bewegten Oberflächenelement, wobei die Komponente  $c_{(s)}$  den skalaren Wert von  $\mathbf{c}$  in Richtung  $\mathbf{e}_{(s)}$  darstellt.

$$\mathbf{c} := \mathbf{u} - \mathbf{v} = U \mathbf{e}_{(x)} + U h_x \mathbf{e}_{(y)} \quad (2.24)$$

$$c_{(s)} := \mathbf{c} \cdot \mathbf{e}_{(s)} = U \sqrt{1 + h_x^2} \quad (2.25)$$

In der folgenden Netzmittelbilanz taucht auf der rechten Seite der Gleichung der diffusive Fluß  $q$  auf, für den später ein Fickscher Diffusionsansatz gewählt wird.

$$(\Gamma ds)' + d(c_{(s)} \Gamma) = -dq \quad (2.26)$$

$$(\Gamma ds)' = \dot{\Gamma} \sqrt{1 + h_x^2} dx + \frac{\Gamma h_x \dot{h}_x}{\sqrt{1 + h_x^2}} dx \quad (2.27)$$

$$d(c_{(s)} \Gamma) = U \sqrt{1 + h_x^2} d\Gamma + \Gamma \left( \sqrt{1 + h_x^2} dU + U d(\sqrt{1 + h_x^2}) \right) \quad (2.28)$$

Eingesetzt in (2.26) erhält man die Massenbilanz des Netzmittels.

$$\dot{\Gamma} + (U \Gamma)_x + \frac{\Gamma (h_x \dot{h}_x + U h_x h_{xx})}{1 + h_x^2} = -\frac{q_x}{\sqrt{1 + h_x^2}} \quad (2.29)$$

Für den Flußterm  $q$  wird ein Fickscher Diffusionsansatz gewählt. Der Fluß ist dem Oberflächengradienten der Netzmitteldichte entgegengerichtet, wobei der Diffusionskoeffizient noch von der Konzentration abhängig sein kann.

$$q = -D(\Gamma) \frac{\partial \Gamma}{\partial s} = -\frac{D(\Gamma)}{\sqrt{1 + h_x^2}} \Gamma_x \quad (2.30)$$

Nach Einsetzen des Fickschen Gesetzes ergibt sich die Massenbilanz des Netzmittels zu

$$\dot{\Gamma} + (U \Gamma)_x + \frac{\Gamma (h_x \dot{h}_x + U h_x h_{xx})}{1 + h_x^2} = \frac{1}{\sqrt{1 + h_x^2}} \left( \frac{D(\Gamma)}{\sqrt{1 + h_x^2}} \Gamma_x \right)_x. \quad (2.31)$$

Alternativ zu dieser Herleitung kann man eine allgemeinere Formulierung für Bilanzgleichungen in Systemen mit zeitabhängiger Metrik bei Aris [3] finden.

## 2.2 Intermolekulare Kräfte

### 2.2.1 Die Derjaguin-Näherung

Eine wichtige Annahme bei der Modellbildung stellt die Derjaguin-Näherung dar (Literatur siehe [13], [28]). Die Derjaguin-Näherung verlangt, daß die Krümmungsradien der Grenzflächen stets sehr viel größer sind als die Schichtdicke. Unter dieser Einschränkung kann man die beiden Grenzflächen als parallele Platten mit dem Abstand  $2h$  betrachten. Als Folge dieser Approximation wirken die intermolekularen Effekte nur in Normalenrichtung. Die Flächendichte der intermolekularen Kräfte ist im Rahmen der Derjaguin-Approximation unabhängig von der Oberflächenkrümmung und hängt nur von der Schichtdicke ab.

$$\Pi_D = \Pi_D(h) \quad (2.32)$$

Die Kraftdichte  $\Pi_D$  (die bereits in Randbedingung (2.10) verwendet wurde) setzt sich in dieser Arbeit aus drei Teilen zusammen. Eine additive Aufspaltung dieser Form wurde in den Arbeiten [23] und [21] vorgeschlagen.

$$\Pi_D = \Pi_{vdW} + \Pi_{El} + \Pi_{Hy} \quad (2.33)$$

Der erste Anteil ( $\Pi_{vdW}$ ) beinhaltet die London-van der Waalsschen Dispersionskräfte. Der zweite Anteil ( $\Pi_{El}$ ) beschreibt die Interaktionskräfte der elektrischen Doppelschichten und der dritte Term ( $\Pi_{Hy}$ ) beinhaltet die sog. Hydrationskräfte.

In Abb. 2.3 wird schematisch ein Ausschnitt der ungestörten Fluidlamelle mit ihrer Umgebung gezeigt. Die äußeren Bereiche ( $G$ , Gas) stellen die gasgefüllte Umgebung dar. Die beiden Streifen ( $N$ , Netzmittel) repräsentieren die beiden Grenzflächen. Die Länge  $b$  ist von der Größenordnung der Moleküllänge eines Netzmittelmoleküls. Die Volumenphase ( $F$ , Flüssigkeit) befindet sich in der Mitte der Darstellung.

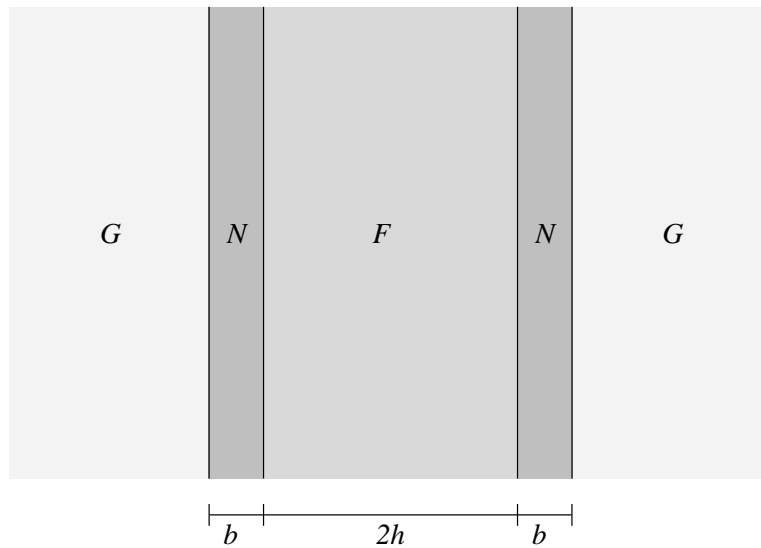


Abb. 2.3

### 2.2.2 London-van der Waals-Kräfte

Die London-van der Waals-Kräfte ( $\Pi_{vdW}$ ; siehe (2.33)) haben ihren Ursprung in den induzierten Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Diese Kräfte sind, wie die anderen beiden Anteile von  $\Pi_D$  ( $\Pi_{El}$  und  $\Pi_{Hy}$ ) gleichermaßen, elektromagnetischen Ursprungs. Die Anziehungskraft zwischen zwei Molekülen aufgrund der induzierten Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkung ist gegeben durch

$$F_{vdW} = \frac{6C}{r^7} \quad , \quad (2.34)$$

wobei  $C$  die London-Konstante <sup>2</sup> darstellt und  $r$  den Abstand der Moleküle voneinander charakterisiert ([28]). Im Fall unterschiedlicher Moleküle kann  $C$  ein negatives Vorzeichen besitzen, was eine abstoßende Kraft zwischen den beiden Teilchen zur Folge hätte.

Unter der Annahme, die London-van der Waals-Dispersionskräfte seien additiv, errechneten de Boer ([8]) und Hamaker ([15]) die Interaktionskräfte zwischen zwei parallelen, unendlichen Halbräumen (siehe auch [28]).

$$\Pi_{vdW} = \frac{\tilde{A}}{6\pi d^3} \quad (2.35)$$

$\tilde{A}$  : Hamaker-Konstante

$d$  : Abstand der Halbräume

---

<sup>2</sup>benannt nach Fritz London [26].

Im Fall eines symmetrischen Multiphasenmodells, wie es in Abb. 2.3 dargestellt wird, gibt es mehrere Beiträge zu den Interaktionskräften, die auf die innerste Schicht ( $F$ ) wirken (siehe auch [20]).

$$\Pi_{vdW} = \frac{1}{6\pi} \left[ \frac{A_{NFN}}{(2h)^3} - \frac{2A_{GNF}}{(2h+b)^3} + \frac{A_{GNG}}{(2h+2b)^3} \right] \quad (2.36)$$

In dieser Arbeit wird allerdings eine vereinfachte Darstellung der London-van der Waals-Kräfte gewählt. Diese Darstellung wird in der gesamten Literatur über fluide Filme gewählt (siehe z.B. [9],[32],[46]).

$$\Pi_{vdW} = \frac{A}{h^3} \quad (2.37)$$

$A$  : verallgemeinerter Hamaker-Koeffizient

Im Fall  $b \ll h$  geht die Beziehung (2.37) asymptotisch aus Gleichung (2.36) hervor.

$$A = \frac{A_{NFN} - 2A_{GNF} + A_{GNG}}{48\pi}$$

Ohne Asymptotik erzeugt die Formulierung (2.37) eine Dickenabhängigkeit des verallgemeinerten Hamaker-Koeffizienten. In einem solchen Mehrschichtenmodell (Gas / Tensid / Flüssigkeit / Tensid / Gas) kann  $\Pi_{vdW}$  und damit auch  $A$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke einen Vorzeichenwechsel erfahren ([20]). Darüberhinaus ist dieser Koeffizient ebenfalls abhängig von der Flächendichte des Netzmittels an den Grenzflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des verallgemeinerten Hamaker-Koeffizienten von der Netzmittelbelegung berücksichtigt, die Abhängigkeit von der Schichtdicke wird hingegen vernachlässigt.

$$\Rightarrow A = A(\Gamma)$$

### 2.2.3 Elektrische Doppelschichten

Auf den Grenzflächen befinden sich Tenside (Netzmittel). Die Tenside bestehen aus einer ionischen oder stark polaren Kopfgruppe (hydrophiles Ende) und einem sehr langen, wenig polaren, organischen Rest (lipophiles Ende). Die Kopfgruppen zeigen in die Volumenphase (z.B. Wasser) hinein, während der organische Rest der Tensidmoleküle nach außen zeigt. Auf diese Weise besitzen die Oberflächen ein elektrisches Potential. Das Grenzflächenpotential ( $\zeta$ -Potential) beeinflusst die Verteilung der gelösten Ionen im Inneren der Volumenphase.

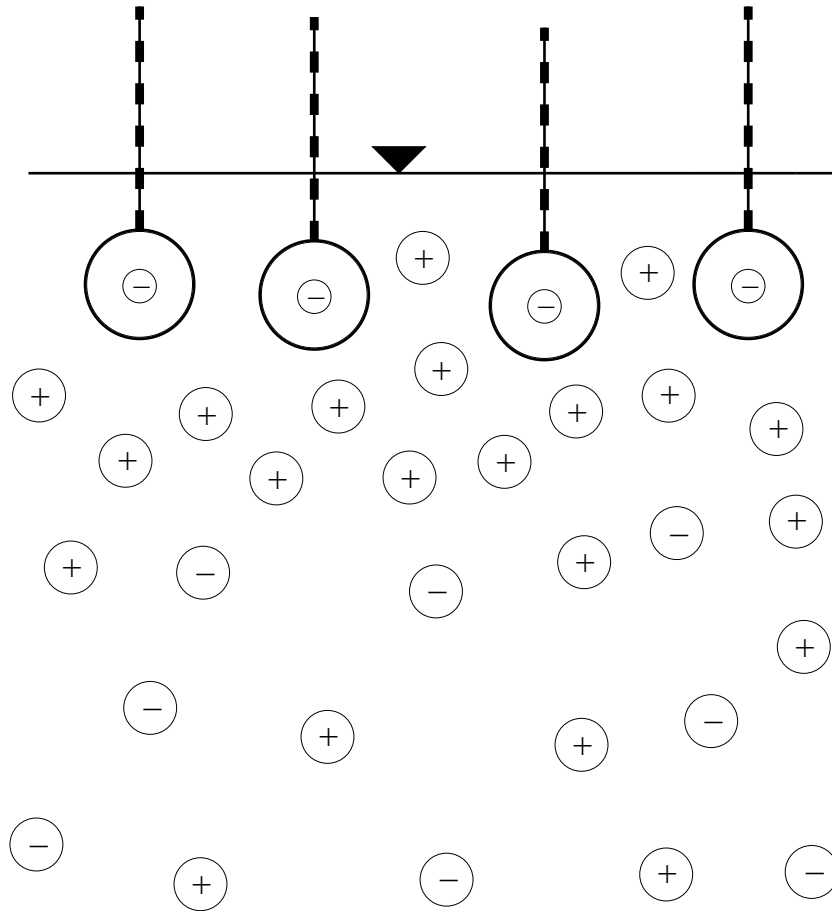


Abb. 2.4

Die Abbildung (Abb.2.4) zeigt schematisch die Netzmittelmoleküle und die Ionenverteilung in der Nähe einer Grenzfläche. Bei einer symmetrischen Flüssigkeitslamelle stehen sich nun zwei gleich geladene Grenzflächen gegenüber. Unter Annahme der Derjaguin-Näherung werden die beiden Grenzflächen wieder als parallele Platten modelliert. Aufgrund der Oberflächenpotentiale und der dadurch induzierten Ionenverteilung ergibt sich eine abstoßende Kraft zwischen den beiden Grenzflächen. Es wird der Einfachheit angenommen, die Ionen entstammen größtenteils einem symmetrisch dissoziierenden Salz der Valenzzahl  $z = 1$  (z.B. NaCl).

$$z := z_+ = -z_- \quad (2.38)$$

Unter den getroffenen geometrischen Einschränkungen reduziert sich die Poisson-Gleichung (2.15) unter Verwendung von (2.18) auf die folgende Form:

$$\frac{d^2 \phi}{dy^2} = -\frac{F}{\epsilon}(z_+ c_+ - z_- c_-) = \frac{Fz}{\epsilon}(c_- - c_+) \quad (2.39)$$

$$\phi(y = \pm h) = \zeta \quad ; \quad \frac{d\phi}{dy}(y = 0) = 0 \quad (2.40)$$

Im Gleichgewicht ergibt sich die Boltzmann-Verteilung als Lösung der Nernst-Planck-Gleichung (2.19) nach Streichen der linken Seite.

$$c_{\pm} = c_0 \exp\left(\frac{\mp z F \phi}{RT}\right) \quad (2.41)$$

Nach Einsetzen in (2.39) erhält man die sog. Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = \frac{2zFc_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{zF\phi}{RT}\right), \quad (2.42)$$

die sich für kleine Potentiale  $zF\phi \ll RT$  linearisieren läßt. Diese Entwicklung wird in der Literatur (z.B. [13],[34],[39],[41]) als Debye-Hückel-Approximation bezeichnet. Die charakteristische Abklinglänge  $\lambda_D$  wird Debyesche Abschirmlänge genannt. Für ein einwertiges, symmetrisch dissoziierendes Salz ergibt sich bei Zimmertemperatur und einer Konzentration von  $1 \text{ mol m}^{-3}$  in wäßriger Lösung eine Debye-Länge von etwa 10 nm ([34]).

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = \frac{\phi}{\lambda_D^2} \quad (2.43)$$

$$\lambda_D := \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2 F c_0 z^2}} \quad (2.44)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen (2.40) erhält man die folgende Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung (2.43).

$$\phi(y) = \zeta \frac{\cosh\left(\frac{y}{\lambda_D}\right)}{\cosh\left(\frac{h}{\lambda_D}\right)} \quad (2.45)$$

Unter der zusätzlichen Einschränkung, daß  $h \gg \lambda_D$  sei, erhält man eine asymptotische Näherung für das Potential  $\phi$ .

$$\phi(y) \approx 2 \zeta \cosh\left(\frac{y}{\lambda_D}\right) \exp\left(-\frac{h}{\lambda_D}\right) \quad (2.46)$$

Der Druck einer ionischen Lösung setzt sich zusammen aus dem Partialdruck der gelösten Ionen  $p_i$  und dem Partialdruck des Lösungsmittels  $p_L$ .



$$p = p_i + p_L \quad (2.47)$$

Im Gleichgewicht reduziert sich die Partialimpulsbilanz der gelösten Ionen auf die folgende Form:

$$-\text{grad } p_i + \rho_e \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (2.48)$$

Mit (2.14) erhält man

$$-\text{grad } p_i - \rho_e \text{grad } \phi = \mathbf{0} . \quad (2.49)$$

Unter Verwendung der Beziehungen (2.18) und (2.41) ergibt sich eine Form die sich direkt integrieren läßt.

$$\text{grad } p_i = 2 F z c_0 \sinh \left( \frac{z F \phi}{RT} \right) \text{grad } \phi \quad (2.50)$$

$$\Rightarrow p_i = 2 c_0 RT \cosh \left( \frac{z F \phi}{RT} \right) + K \quad (2.51)$$

Der Partialdruck bei verschwindendem Potential  $p_\infty := p_i(\phi = 0)$  wird eingeführt, um die Integrationskonstante  $K$  zu eliminieren. Die Größe  $p_\infty$  bleibt aber ebenfalls unbekannt.

$$p_i(\phi = 0) = p_\infty \quad (2.52)$$

$$p_i - p_\infty = 2 c_0 RT \left( \cosh \left( \frac{z F \phi}{RT} \right) - 1 \right) \quad (2.53)$$

Die Differenz  $p_i - p_\infty$  stellt den elektroosmotischen Anteil des Partialdrucks dar, der bei verschwindendem elektrischen Potential zu Null wird. Der Ausdruck wird nun mit Hilfe der Debye-Hückel-Annahme ( $z F \phi \ll RT$ ) vereinfacht.

$$p_i - p_\infty = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT} \phi^2 = \frac{\epsilon \phi^2}{2 \lambda_D^2} \quad (2.54)$$

In der Mitte ( $y = 0$ ) verschwindet die  $y$ -Komponente des elektrischen Feldes. Der elektroosmotische Anteil des Partialdrucks beschreibt die abstoßende Kraft(dichte) zwischen den beiden Platten.

$$p_i(y=0) - p_\infty = \frac{\epsilon \phi^2(y=0)}{2 \lambda_D^2} =: -\Pi_{El} \quad (2.55)$$

Durch Einsetzen von (2.46) in (2.55) erhält man den elektroosmotischen Anteil der intermolekularen Kräfte.

$$\Pi_{El} = -2 \frac{\epsilon \zeta^2}{\lambda_D^2} \exp\left(-\frac{2h}{\lambda_D}\right) \quad (2.56)$$

Eine ähnliche Herleitung von  $\Pi_{El}$  findet sich bei [34], wobei das Vorzeichen anders gewählt wurde. In dieser Arbeit wurde das Vorzeichen von  $\Pi$  so gewählt, daß der Gradient von  $\Pi$  sich wie ein Druckgradient in den Bewegungsgleichungen äußert. Für die aus  $\Pi$  ermittelten Kräfte erhält man wieder die aus der Literatur bekannten Ergebnisse.

#### 2.2.4 Hydrationskräfte

Ionische Netzmittel haben nicht nur einen Einfluß auf die Ionenverteilung in ihrer Umgebung, sondern auch auf die Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in unmittelbarer Nähe der Tensidmoleküle. Dies ist speziell bei polaren Lösungsmitteln (z.B. Wasser) der Fall. Beim Wassermolekül besitzen die Elektronen eine größere Affinität zum Sauerstoffkern als zu den Wasserstoffkernen, was zu einem kleinen Ladungsüberschuß in der Nähe des Sauerstoffatoms führt (dargestellt durch  $\delta^-$  in Abb.2.5, das  $\delta^+$  in der Nähe der Wasserstoffatome wurde aus Platzgründen unterschlagen). Infolge des resultierenden Dipolmoments orientieren sich die Wassermoleküle in der Nähe der ionischen Netzmittelkopfguppen. Das kann je nach Stärke des Effekts zwei interessante Folgen haben. Zum einen bilden sich Schichten mit einer Vorzugsausrichtung der Dipolmomente, die mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche immer schwächer wird. Wenn die Oberflächen nur einen kleinen Abstand voneinander besitzen, dann stoßen sich diese Dipolschichten merklich ab. Dieser Effekt wird in der Literatur häufig unter dem Begriff Hydrationskräfte erwähnt ([21],[23],[27],[38],[47],[20]). Die Hydrationskräfte werden analog zu den elektrischen Doppelschichten modelliert, wobei die Modellierung hier sehr phänomenologisch bleibt. Die charakteristische Abklinglänglänge der Hydrationskräfte liegt in der Größenordnung von etwa 1nm ([21]). Der zweite interessante Effekt ist die Stabilität dieser hydratisierten Zonen. Mitunter sind die Komplexe aus Ionen und hydratisierter Umgebung so stabil, daß sich die Bewegungsträgheit der Netzmittelschicht um die Trägheit der mitgeschleppten Wassermoleküle erhöht <sup>3</sup> ([35]).

---

<sup>3</sup>Dieser Hinweis entstammt einem wissenschaftlichen Gespräch mit Herrn Prof. Heinz Rehage von der Universität Dortmund

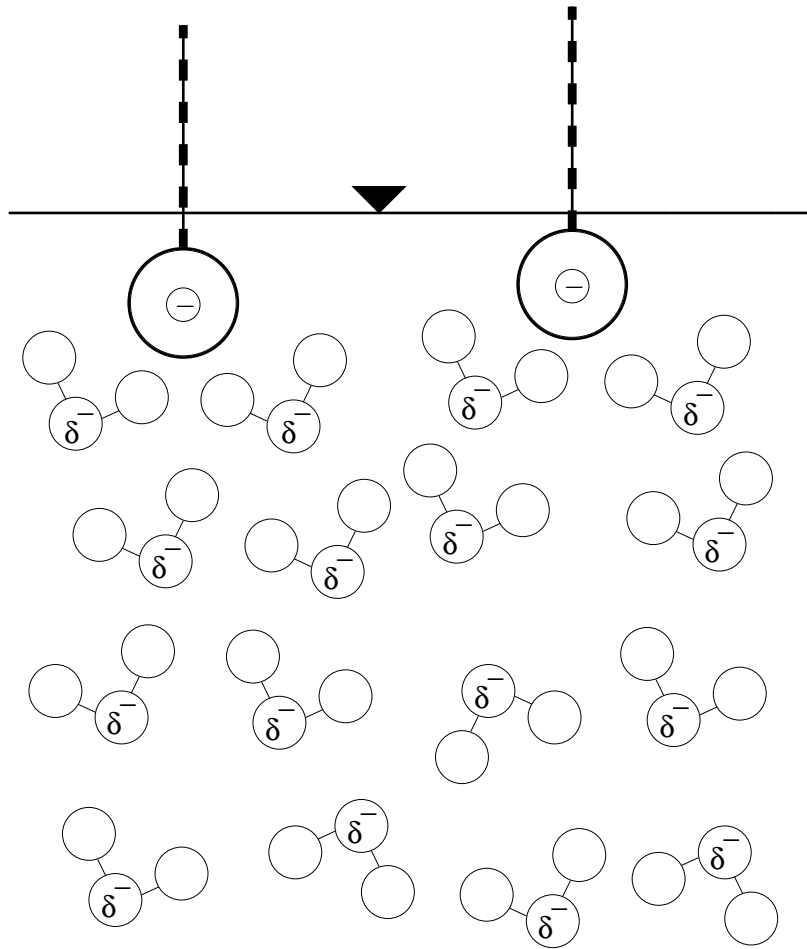


Abb. 2.5

Wie bereits zuvor erwähnt, erfolgt die Modellierung der Hydrationskräfte analog zu den Ergebnissen der Theorie der elektrischen Doppelschichten. Im Gegensatz zu den zuvor berechneten Doppelschichtkräften wird hier allerdings ein ad hoc Modell formuliert.

$$\Pi_{Hy} = -2 \Upsilon \exp\left(-\frac{2h}{l_0}\right) \quad (2.57)$$

Die charakteristische Abklinglänge  $l_0$  ist häufig deutlich kleiner als  $\lambda_D$ . Die Modellierung der Hydrationskräfte erfolgt in der einschlägigen Literatur (z.B. [20],[23],[21],[38],[47],[13]) durchgängig auf diese sehr phänomenologische Weise.

### 2.2.5 Potential

Wenn man die Summe der intermolekularen Kräfte ( $\Pi_D$ ) über die Schichtdicke integriert, erhält man eine Potentialfunktion ( $\Phi(h)$ ) ([9],[20],[21]). Die Integrationskonstante ergibt sich, aus der Forderung, daß das Potential für unendlich weit voneinander entfernte Grenzflächen verschwindet,

zu Null. Anhand der Potentialfunktion kann man erste Aussagen zur Stabilität räumlich uniformer Filme unter rein statischen Gesichtspunkten treffen. Unter diesen rein statischen Gesichtspunkten existierten stabile Filme nur im Bereich lokaler Minima. Wenn man allerdings spätere Resultate vorwegnimmt und die Einflüsse der Fluidodynamik berücksichtigt, dann sind Filme mit  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial h^2} > 0$  stabil (wobei Kapillar- und Marangonieffekte noch unberücksichtigt sind).

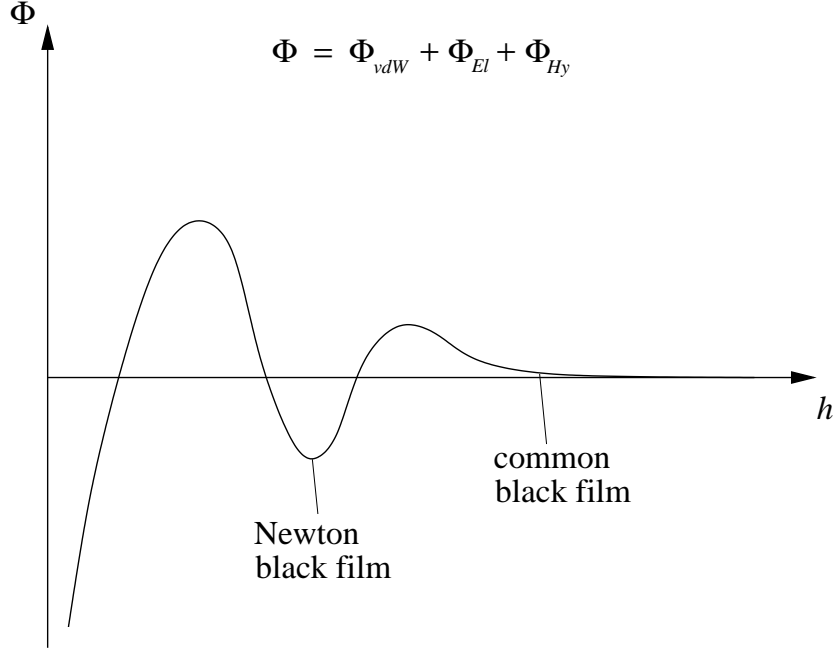


Abb. 2.6

$$\frac{\partial \Phi}{\partial h} = \Pi_D(h) \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \Phi(h) = & \Upsilon l_0 \exp\left(-\frac{2h}{l_0}\right) + \frac{\epsilon \zeta^2}{\lambda_D} \exp\left(-\frac{2h}{\lambda_D}\right) - \\ & - \frac{1}{12\pi} \left[ \frac{A_{SFS}}{(2h)^2} - \frac{2A_{GSF}}{(2h+b)^2} + \frac{A_{GSG}}{(2h+2b)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.59)$$

Bei Verwendung des verallgemeinerten Hamaker-Koeffizienten ( $A(\Gamma)$ ) erhält man das folgende Potential.

$$\Phi(h) = \Upsilon l_0 \exp\left(-\frac{2h}{l_0}\right) + \frac{\epsilon \zeta^2}{\lambda_D} \exp\left(-\frac{2h}{\lambda_D}\right) - \frac{A}{2h^2} \quad (2.60)$$

Ein Interaktionspotential dieser Form, mit anziehenden Anteilen und mehreren abstoßenden Anteilen, die auf verschiedenen Längenskalen wirksam sind, kann mehrere lokale Maxima besitzen. Als stabil erweisen sich

Filme mit  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial h^2} = \frac{\partial \Pi_D}{\partial h} > 0$ . Es existieren mitunter verschiedene Dickenbereiche, in denen stabile Filme vorkommen können. In dem Bereich, der durch die elektrischen Doppelschichten stabilisiert wird, findet man den common black film (CBF) vor. In dem Bereich, der durch Kräfte mit kurzer Reichweite stabilisiert wird, spricht man hingegen vom Newton black film (NBF). Der NBF ist deutlich dünner als der CBF. Ein NBF hat eine Dicke von etwa 5nm, ein CBF hingegen besitzt eine Dicke von etwa 30nm. (siehe [19]).

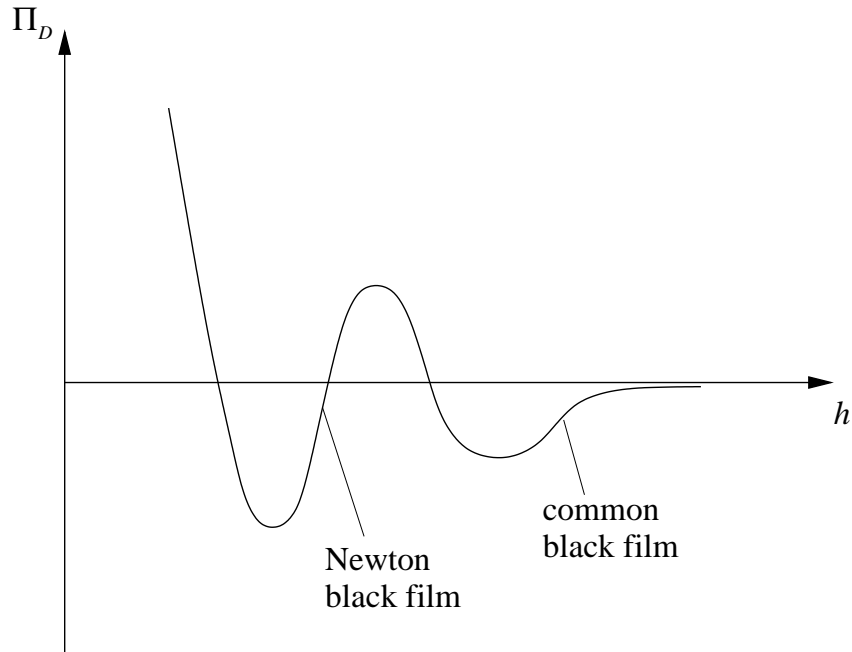


Abb. 2.7

In den rein qualitativen Darstellungen (Abb. 2.6, Abb. 2.7) wurde die Existenz zweier, lokaler Maxima in der Potentialfunktion unterstellt. In allgemeineren Fällen können durchaus mehr als zwei lokale Maxima im Potential existieren.

Die rein statischen Potentialbetrachtungen wurden historisch erstmals in den Arbeiten von Derjaguin/Landau und Verwey/Overbeek (DLVO-Theorie der Kolloid-Stabilität) herangezogen, um die Stabilität kolloidaler Dispersionen zu untersuchen ([25],[34],[39],[44]). Es wurden damals nur die London-van der Waals-Kräfte und die Kräfte der elektrischen Doppelschichten berücksichtigt. Deswegen bezeichnet man diese beiden Kräfte oft als DLVO-Kräfte, während andere Anteile von  $\Pi_D$  häufig als nicht-DLVO-Kräfte (wie z.B. die Hydrationskräfte) bezeichnet werden.

## 2.3 Kapillar- und Marangonieffekte

Neben den intermolekularen Kräften haben auch die Kapillar- und Marangonieffekte einen großen Einfluß auf die Dynamik dünner Flüssigkeitslamellen. Erscheinungen, die durch die Oberflächenspannung erzeugt werden (wie etwa der Drucksprung über eine gekrümmte Grenzfläche), bezeichnet man als Kapillareffekte. Marangonieffekte hingegen werden durch räumliche Inhomogenitäten der Oberflächenspannung ausgelöst. Die physikalischen Prozesse, die sich beim Kollaps eines dünnen Films (der Kollaps stellt in dieser Arbeit den Prozeß mit der schnellsten Dynamik dar) abspielen, werden als isotherm angenommen. Die Oberflächenspannung wäre somit nur von Konzentration und dem molekularen Aufbau des verwendeten Tensids abhängig, sofern das Lösungsmittel und die Umgebung unverändert bleiben. Für ein gegebenes Netzmittel ist die Grenzflächenspannung nur eine Funktion der Tensidkonzentration. In der folgenden Darstellung wird die Grenzflächenspannung  $\sigma(\Gamma)$  über die Flächendichte des Netzmittels  $\Gamma$  aufgetragen.

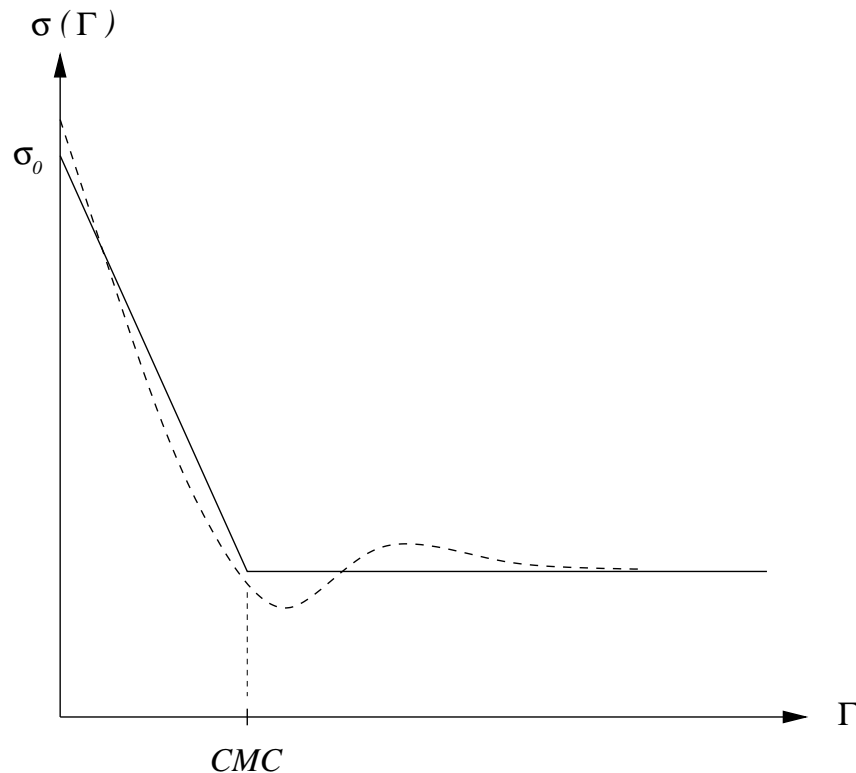


Abb. 2.8

Die gestrichelte Linie zeigt den qualitativen Verlauf der Oberflächenspannung für ein verunreinigtes Tensid. Es existiert ein Bereich, in dem die Oberflächenspannung bei wachsender Tensidkonzentration zunimmt. Ein Minimum der Grenzflächenspannung im Bereich der kritischen Mizellkonzentration ist ein Indiz dafür, daß das verwendete Tensid mit einem anderen Tensid verunreinigt ist, das eine größere Grenzflächenaktivität besitzt (siehe Brezesinski/Mögel [5]). Die durchgezogene Kurve

beschreibt einen idealisierten Verlauf, bei dem  $\sigma$  linear in  $\Gamma$  abnimmt, bis die kritische Mizellkonzentration <sup>4</sup> (*CMC*) erreicht wird. Jenseits der *CMC* bleibt die Oberflächenspannung nahezu konstant([1],[41]).

Wenn man nun den idealisierten Zusammenhang zugrunde legt, kann man für hinreichend große Entfernung zwischen der aktuellen Tensidkonzentration und der kritischen Mizellkonzentration eine lineare Materialbeziehung formulieren.

$$\sigma(\Gamma) = \sigma(\Gamma_0) + \sigma_1 (\Gamma - \Gamma_0) + \dots \quad (2.61)$$

$$\sigma_1 = \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}(\Gamma = \Gamma_0) =: -\alpha^2 < 0 \quad (2.62)$$

$$\Rightarrow \sigma = \sigma_0 - \alpha^2 (\Gamma - \Gamma_0) \quad ; \quad \sigma_x = -\alpha^2 \Gamma_x$$

Die Gültigkeit einer solchen Entwicklung ist natürlich nicht zwingend an einen idealisierten Verlauf der Materialbeziehung gebunden. Maßgebend für die Qualität einer solchen Approximation ist die Entfernung  $\Gamma - \Gamma_0$  vom Entwicklungspunkt.

---

<sup>4</sup>Die kritische Mizellkonzentration ist diejenige Konzentration, bei der die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist. Bei weiterer Zugabe von Tensiden bilden sich in der Volumenphase Tensidaggregate, die sogenannten Mizellen.

## 2.4 Sekundäreffekte

Unter dem Begriff Sekundäreffekte sind die Abhängigkeiten der intermolekularen Kräfte von der Belegungsdichte des Netzmittels zusammengefaßt. Es ist zu erwarten, daß die elektrostatischen Eigenschaften der Grenzflächen von der Netzmittelbelegung abhängig sind, weil die Tensidmoleküle Ladungsträger sind. Auch die London-van der Waals-Kräfte besitzen eine Abhängigkeit von der Netzmittelbelegung, was in Abschnitt (2.2.2) bereits erwähnt wurde. Alle Größen, die eine Abhängigkeit von der Tensidkonzentration besitzen, werden wie zuvor die Oberflächenspannung um eine mittlere Belegungsdichte ( $\Gamma_0$ ) entwickelt. Diese Entwicklung wird für kleine Abweichungen von der mittleren Belegungsdichte nach dem linearen Glied abgebrochen. Als erstes wird der verallgemeinerte Hamaker-Koeffizient  $A(\Gamma)$  (siehe (2.37)) entwickelt.

$$A(\Gamma) = A_0 + A_1(\Gamma - \Gamma_0) + \dots \quad (2.63)$$

$$A_0 := A(\Gamma = \Gamma_0)$$

$$A_1 := \left[ \frac{\partial A}{\partial \Gamma} \right] (\Gamma = \Gamma_0)$$

Eingesetzt in (2.37) erhält eine um  $\Gamma_0$  entwickelte Darstellung von  $\Pi_{vdW}$ .

$$\Rightarrow \Pi_{vdW} = \frac{A_0}{h^3} + \frac{A_1(\Gamma - \Gamma_0)}{h^3} \quad (2.64)$$

Der Koeffizient der Hydrationskräfte  $\Upsilon = \Upsilon(\Gamma)$  wird in der gleichen Weise um  $\Gamma_0$  entwickelt.

$$\Upsilon(\Gamma) = \Upsilon_0 + \Upsilon_1(\Gamma - \Gamma_0) + \dots \quad (2.65)$$

$$\Upsilon_0 := \Upsilon(\Gamma = \Gamma_0)$$

$$\Upsilon_1 := \left[ \frac{\partial \Upsilon}{\partial \Gamma} \right] (\Gamma = \Gamma_0)$$

Eingesetzt in (2.57) erhält eine um  $\Gamma_0$  entwickelte Darstellung von  $\Pi_{Hy}$ .

$$\Rightarrow \Pi_{Hy} = -2\Upsilon_0 \exp\left(-\frac{2h}{l_0}\right) - 2\Upsilon_1(\Gamma - \Gamma_0) \exp\left(-\frac{2h}{l_0}\right) \quad (2.66)$$



Es wird angenommen, das Zeta-Potential sei eine Funktion der Tensidkonzentration an der Oberfläche ( $\zeta = \zeta(\Gamma)$ ). Die Kräfte der elektrischen Doppelschichten hängen vom Quadrat des Zeta-Potentials ab, deswegen wird an dieser Stelle  $\zeta^2(\Gamma)$  entwickelt.

$$\zeta^2(\Gamma) = \zeta_0^2 + Z_1(\Gamma - \Gamma_0) + \dots \quad (2.67)$$

$$\zeta_0 := \zeta(\Gamma = \Gamma_0)$$

$$Z_1 := \left[ 2\zeta \frac{\partial \zeta}{\partial \Gamma} \right] (\Gamma = \Gamma_0)$$

Durch Einsetzen in (2.56) erhält man schließlich auch für  $\Pi_{El}$  einen um  $\Gamma_0$  entwickelten Ausdruck.

$$\Rightarrow \Pi_{El} = -2 \frac{\epsilon \zeta_0^2}{\lambda_D^2} \exp\left(-\frac{2h}{\lambda_D}\right) - 2 \frac{\epsilon Z_1}{\lambda_D^2} (\Gamma - \Gamma_0) \exp\left(-\frac{2h}{\lambda_D}\right) \quad (2.68)$$

Die sog. Sekundäreffekte, sowie die linearisierte Entwicklung der zugehörigen Konstitutivgrößen, stellen einen neuen Aspekt bei der Analyse kleinskaliger fluider Systeme dar.

Der Koeffizient der Oberflächendiffusion sei ebenfalls abhängig von der Netzmittelbelegung. Diese Abhängigkeit wird analog zu den vorherigen Effekten linear um  $\Gamma_0$  entwickelt.

$$D_s(\Gamma) = D_{s(0)} + D_{s(1)}(\Gamma - \Gamma_0) + \dots \quad (2.69)$$

$$D_{s(0)} := D_s(\Gamma = \Gamma_0)$$

$$D_{s(1)} := \left[ \frac{\partial D_s}{\partial \Gamma} \right] (\Gamma = \Gamma_0)$$

Der Diffusionskoeffizient wird analog zu den anderen Größen entwickelt, die eine Abhängigkeit von der Netzmitteldichte besitzen. Auf die Verwendung dieser Entwicklung wird aber verzichtet. Es wird nur der Koeffizient  $D_{s(0)}$  zur Beschreibung der Oberflächendiffusion verwendet.

## 2.5 Asymptotische Modellierung

### 2.5.1 Entdimensionierung

Im folgenden Abschnitt werden die Systemgleichungen entdimensioniert. Es werden zwei charakteristische Längen  $H$  (in  $y$ -Richtung) und  $L$  (in  $x$ -Richtung), sowie eine charakteristische Zeitskala  $\tau$  eingeführt.

$$x \rightarrow Lx \ ; \ y \rightarrow Hy \ ; \ t \rightarrow \tau t$$

$$u \rightarrow \frac{L}{\tau} u \ ; \ \bar{u} \rightarrow \frac{L}{\tau} \bar{u} \ ; \ v \rightarrow \frac{H}{\tau} v$$

$$h \rightarrow Hh$$

Zur Entdimensionierung der dynamischen Größen werden zusätzlich charakteristische Systemparameter verwendet. Diese Größen sind die Oberflächenspannung  $\sigma_0$  (siehe (2.61)), die Summe der intermolekularen Flächenkraftdichten  $P$ , die Flächenmassendichte des Tensids  $\gamma = \Gamma_0$ , die Temperatur  $T$  und die in (2.62) definierte Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Netzmittelbelegung  $\alpha^2$ .

$$\Gamma \rightarrow \gamma \Gamma \ ; \ \sigma \rightarrow \sigma_0 \sigma \ ; \ \Pi_D \rightarrow P \Pi_D$$

$$p \rightarrow Pp \ ; \ \sigma_x \rightarrow -\frac{\alpha^2 \gamma}{L} \Gamma_x \ ; \ \phi \rightarrow \frac{RT}{zF} \phi$$

In den folgenden Gleichungen werden bereits zwei dimensionslose Kenngrößen verwendet. Es handelt sich um die Reynoldszahl ( $\text{Re}$ ) und das Aspektverhältnis ( $\delta$ ).

$$\text{Re} := \frac{\rho L^2}{\tau \mu} \ ; \ \delta := \frac{H}{L}$$

Zunächst wird die Massenbilanz der Volumenphase (2.13) in eine dimensionsfreie Form gebracht.

$$\dot{h} + \left( \int_0^{h(x,t)} u(x,y,t) dy \right)_x = 0 \quad (2.70)$$

Die Impulsbilanz der Volumenphase ((2.5) und (2.6)) besitzt die folgende dimensionslose Darstellung:

$$\delta^2 \operatorname{Re} (\dot{u} + u u_x + v u_y) = -\delta^2 \frac{\tau P}{\mu} p_x + \delta^2 u_{xx} + u_{yy} - \delta^2 \frac{\tau \rho_e R T}{\mu z F} \phi_x \quad (2.71)$$

$$\delta^4 \operatorname{Re} (\dot{v} + u v_x + v v_y) = -\delta^2 \frac{\tau P}{\mu} p_y + \delta^4 v_{xx} + \delta^2 v_{yy} - \delta^2 \frac{\tau \rho_e R T}{\mu z F} \phi_y \quad (2.72)$$

Die beiden Randbedingungen in der Symmetrieebene ( $y = 0$ ) ((2.7) und (2.8)) bleiben durch die Entdimensionierung strukturell unverändert.

$$u_y(y = 0) = 0 \quad (2.73)$$

$$v(y = 0) = 0 \quad (2.74)$$

Die kinematische Randbedingung an der freien Oberfläche (2.9) bleibt ebenso in ihrer Darstellung erhalten.

$$v(y = h) = \dot{h} + u(y = h) h_x \quad (2.75)$$

In den entdimensionierten Darstellungen den dynamischen Randbedingungen wurde die Beziehung (2.74) bereits eingearbeitet. Die Normalspannungsbedingung (2.10) an der freien Oberfläche ( $y = h$ ) besitzt nun die folgende Form:

$$\begin{aligned} & -\delta^2 \frac{\tau P}{\mu} p(y = h) - \\ & - \frac{(\delta^2 - \delta^4 h_x^2) 2u_x(y = h) - 2\delta^2 h_x (u_y(y = h) + \delta^2 (\dot{h}_x + (u(y = h) h_x)_x))}{1 + \delta^2 h_x^2} = \\ & = \delta^3 \frac{\tau \sigma_0}{\mu L} \frac{\sigma h_{xx}}{(\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2})^3} - \delta^2 \frac{\tau P}{\mu} \Pi_D \end{aligned} \quad (2.76)$$

Wie bereits zuvor erwähnt skalieren die hier nicht dargestellten Terme der Trägheit in Normalenrichtung mit mindestens  $\delta^2$  und wurden deshalb nicht berücksichtigt. Diese Effekte werden durch die asymptotische Forderung  $\delta \ll 1$  vollständig eliminiert.

Die Tangentialspannungsbedingung an Grenzfläche (2.11) ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
& \frac{(1 - \delta^2 h_x^2) \left( u_y(y=h) + \delta^2 \left( \dot{h}_x + (u(y=h) h_x)_x \right) \right)}{1 + \delta^2 h_x^2} - \\
& - \frac{-4\delta^2 h_x u_x(y=h)}{1 + \delta^2 h_x^2} = \\
& = \frac{\delta}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \left( \frac{\mu_s}{L \mu} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \left( \sqrt{1 + \delta^2 h_x^2} u(y=h) + \frac{\delta^2 \dot{h} h_x}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \right)_x \right) - \\
& - \delta \frac{\tau \alpha^2 \gamma}{\mu L} \frac{\Gamma_x}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} - \delta \frac{L \gamma}{\tau \mu} \Gamma \left( \sqrt{1 + \delta^2 h_x^2} u(y=h) + \frac{\delta^2 \dot{h} h_x}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \right)_x \cdot \\
& - \delta \frac{L \gamma}{\tau \mu} \Gamma \left( u(y=h) + \frac{\delta^2 \dot{h} h_x}{1 + \delta^2 h_x^2} \right) \left( \sqrt{1 + \delta^2 h_x^2} u(y=h) + \frac{\delta^2 \dot{h} h_x}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \right)_x. \quad (2.77)
\end{aligned}$$

Die Massenbilanz des Netzmittels an der Oberfläche (2.31) besitzt schließlich die folgende dimensionsfreie Darstellung:

$$\begin{aligned}
& \dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x + \delta^2 \frac{2\Gamma \dot{h}_x h_x + \Gamma_x \dot{h} h_x}{1 + \delta^2 h_x^2} + \delta^2 \frac{\Gamma \dot{h} h_{xx}}{(1 + \delta^2 h_x^2)^2} = \\
& = \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \left( \frac{\tau D_s(\Gamma)}{L^2} \frac{\Gamma_x}{\sqrt{1 + \delta^2 h_x^2}} \right)_x \quad (2.78)
\end{aligned}$$

$$\text{mit } U := u(y=h) \quad (2.79)$$

In den entdimensionierten Gleichungen (2.70) bis (2.78) erscheinen die folgenden dimensionslosen Größen.

$$\begin{aligned}
\delta &:= \frac{H}{L} ; \quad \text{Re} := \frac{\rho L^2}{\tau \mu} ; \quad \text{Re}_s := \frac{\gamma L^2}{\tau \mu_s} \\
\text{Pe}_s &:= \frac{L^2}{\tau D_s} ; \quad \varrho := \frac{\gamma}{\rho L} ; \quad \text{I} := \frac{\tau P}{\mu} \\
\text{Ma} &:= \frac{\tau \alpha^2 \gamma}{\mu L} ; \quad \text{Ca} := \frac{\tau \sigma_0}{\mu L} ; \quad \Psi := \frac{\tau \rho_e R T}{\mu z F}
\end{aligned}$$

Bezüglich dieser dimensionslosen Gruppen werden asymptotische Annahmen getroffen, die es erlauben zwei reduzierte Modelle zu formulieren. Bei den Asymptotiken wurde darauf geachtet, daß die wesentlichen physikalischen Effekte (siehe [23],[21]) erhalten bleiben. Darüberhinaus sollen auch die aus der Literatur bekannten Asymptotiken (siehe [32]) noch aus den reduzierten Modellen herleitbar sein.

### 2.5.2 Asymptotisches Modell A

Die zentrale Asymptotik stellt die sog. Flachwasserannahme dar ( $\delta \ll 1$ ). Die Asymptotiken werden so gewählt, daß möglichst die Effekte, von denen man vermutet, daß sie eine wichtige Rolle spielen, erhalten bleiben. Die folgenden Annahmen entsprechen denjenigen der Schmierfilmtheorie. Bezüglich der intermolekularen Kräfte wird an dieser Stelle noch keine Differenzierung getroffen. Die resultierenden Gleichungen werden in den folgenden Kapiteln durch Zusatzannahmen weiter reduziert.

$$\delta \ll 1 \quad ; \quad V_q := \frac{L\mu}{\mu_s} = \mathcal{O}(\delta) \quad ; \quad \text{Re} = \mathcal{O}(1)$$

$$\text{Re}_s = \mathcal{O}(1) \quad ; \quad \text{Pe}_s = \mathcal{O}(1) \quad ; \quad \varrho \ll \delta$$

$$\text{Ma} = \mathcal{O}(\delta^{-1}) \quad ; \quad Ca = \mathcal{O}(\delta^{-3}) \quad ; \quad \text{I} = \mathcal{O}(\delta^{-2})$$

$$\Psi = \mathcal{O}(\delta^{-2})$$

Wenn nun alle Glieder der Ordnung  $\delta$  vernachlässigt werden, erhält man aus ((2.70) - (2.79)) ein im Umfang deutlich reduziertes Gleichungssystem.

$$\dot{h} + q_x = 0 \tag{2.80}$$

$$q := \int_0^{h(x,t)} u(x, y, t) dy = Uh - \frac{\mathcal{R}}{3} (\mathcal{I} h^3 \Pi_x - \mathcal{C} h^3 h_{xxx}) \tag{2.81}$$

$$\mathcal{I} h \Pi_x - \mathcal{C} h h_{xxx} = \mathcal{R}_s^{-1} U_{xx} - \mathcal{M} \Gamma_x \tag{2.82}$$

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = \left( \frac{\Gamma_x}{\mathcal{P}_s} \right)_x \tag{2.83}$$

Es wird angenommen die folgenden dimensionslosen Größen seien  $\mathcal{O}(1)$ :

$$\mathcal{R} := \frac{L^2 \rho}{\tau \mu} \quad ; \quad \mathcal{R}_s := \frac{L^4 \rho}{H \tau \mu_s} \quad ; \quad \mathcal{P}_s := \frac{L^2}{\tau D_0}$$

$$\mathcal{I} := \frac{H^2 \tau^2 P}{L^4 \rho} \quad ; \quad \mathcal{C} := \frac{H^3 \tau^2 \sigma_0}{L^6 \rho} \quad ; \quad \mathcal{M} := \frac{H \tau^2 \alpha^2 \gamma}{L^4 \rho}$$

Das resultierende Geschwindigkeitsprofil setzt sich zusammen aus einem Blockanteil, hervorgerufen durch die Schleppwirkung der Oberfläche, sowie einem parabelförmigen Anteil infolge der viskosen Schubspannungen in der Volumenphase. Sämtliche Trägheitseinflüsse werden in dieser Asymptotik vernachlässigt.

### 2.5.3 Asymptotisches Modell B

In Modell A wurden der Druck und die intermolekularen Kräfte so skaliert, daß im Inneren eine Scherströmung mit parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil existiert. Das Modell A entspricht also einem Schmierfilmmodell. Für Modell B werden diese Kräfte kleiner angenommen. Man erhält asymptotisch mit Hilfe einer Störentwicklung in  $\delta^2$  ein System, das nun keine Scherströmungskinematik sondern eine Dehnströmungskinematik besitzt. Eine ähnliche Entwicklung wurde bereits in der Dissertation von Breward ([7]) vorgenommen, um das Drainageverhalten von dünnen Schaumlamellen zu beschreiben. Allerdings werden in jener Arbeit keine intermolekularen Kräfte berücksichtigt.

$$\delta \ll 1 \ ; \ V_q := \frac{L\mu}{\mu_s} = \mathcal{O}(\delta^{-1}) \ ; \ I = \mathcal{O}(1)$$

$$\text{Re} = \mathcal{O}(1) \ ; \ \text{Re}_s = \mathcal{O}(1) \ ; \ \text{Pe}_s = \mathcal{O}(1)$$

$$\varrho \ll \delta \ ; \ \text{Ma} = \mathcal{O}(\delta) \ ; \ \text{Ca} = \mathcal{O}(\delta^{-1})$$

$$\Psi = \mathcal{O}(1)$$

$$V_q = \delta^{-1} \bar{V}_q \ ; \ \bar{V}_q = \mathcal{O}(1)$$

$$\text{Ma} = \delta \bar{\text{M}} \ ; \ \bar{\text{M}} = \mathcal{O}(1)$$

$$\text{Ca} = \delta^{-1} \bar{\text{C}} \ ; \ \bar{\text{C}} = \mathcal{O}(1)$$

Die Feldgrößen  $(u, v, p, \Pi, \phi, h)$  werden nun als asymptotische Reihen in Potenzen von  $\delta^2 \ll 1$  entwickelt.

$$u(x, y, t) = u_0(x, y, t) + \delta^2 u_1(x, y, t) + \dots \quad (2.84)$$

$$v(x, y, t) = v_0(x, y, t) + \delta^2 v_1(x, y, t) + \dots \quad (2.85)$$

$$p(x, y, t) = p_0(x, y, t) + \delta^2 p_1(x, y, t) + \dots \quad (2.86)$$

$$\phi(x, y, t) = \phi_0(x, y, t) + \delta^2 \phi_1(x, y, t) + \dots \quad (2.87)$$

$$\Pi(x, y, t) = \Pi_0(x, y, t) + \delta^2 \Pi_1(x, y, t) + \dots \quad (2.88)$$

$$h(x, t) = h_0(x, t) + \delta^2 h_1(x, t) + \dots \quad (2.89)$$

$\mathcal{O}(1)$ :

$$u_{0,x} + v_{0,y} = 0 \quad (2.90)$$

$$u_{0,yy} = 0 \quad (2.91)$$

$$u_{0,y}(y=0, x, t) = 0 \quad (\text{Symmetrierand}) \quad (2.92)$$

$$v_0(h_0, x, t) = \dot{h}_0 + u_0(h_0, x, t)h_{0,x} \quad (\text{kinemat. R.B.}) \quad (2.93)$$

$$u_0 = U(x, t) \quad (2.94)$$

$$v_0 = \dot{h}_0 + (h_0 U)_x - U_x y \quad (2.95)$$

$$\dot{h}_0 + (U h_0)_x = 0 \quad (2.96)$$

 $\mathcal{O}(\delta^2)$ :

$$u_{1,x} + v_{1,y} = 0 \quad (2.97)$$

$$\text{Re} \left( \dot{U} + U U_x \right) = -\text{I} p_{0,x} + U_{xx} + u_{1,yy} - \Psi \phi_{0,x} \quad (2.98)$$

$$0 = -\text{I} p_{0,y} + v_{0,yy} - \Psi \phi_{0,y} \quad (2.99)$$

Randbedingungen an der freien Oberfläche  $y = h_0(x, t)$  :

$$-\text{I} p_0 - 2U_x = \bar{C} h_{0,xx} - \text{I} \Pi_0 \quad (2.100)$$

$$u_{1,y} + v_{0,x} - 4U_x h_{0,x} = \bar{V}_q^{-1} U_{xx} - \bar{M} \Gamma_x \quad (2.101)$$

Wenn man dieses System integriert und  $u_{1,y}$  eliminiert, findet man eine Gleichung, die zwei Trägheitseffekte und zwei viskose Elemente enthält. Neben der Trägheit des Tensids wirkt hier auch die Trägheit des Fluids. Als neuer viskoser Effekt taucht nun die Trouton-Viskosität  $(4(h_0 U_x)_x)$  auf, die der Dehnströmungskinematik Rechnung trägt. Die Transportgleichung für das Netzmittel besitzt die gleiche Form wie in Modell A. Das Modell B führt schließlich auf das folgende Gleichungssystem.

$$\dot{h}_0 + (h_0 U)_x = 0 \quad (2.102)$$

$$\begin{aligned} h_0 \dot{U} + h_0 U U_x + \bar{\mathcal{I}} h_0 \Pi_x - \bar{\mathcal{C}} h_0 h_{0,xxx} + 4\bar{\mathcal{R}}^{-1} (h_0 U_x)_x = \\ = \bar{\mathcal{R}}_s^{-1} U_{xx} - \bar{\mathcal{M}} \Gamma_x \end{aligned} \quad (2.103)$$

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = \left( \frac{\Gamma_x}{\bar{\mathcal{P}}_s} \right)_x \quad (2.104)$$

Es wird angenommen die folgenden dimensionslosen Größen seien  $\mathcal{O}(1)$ :

$$\bar{\mathcal{R}} = \frac{L^2 \rho}{\tau \mu} ; \quad \bar{\mathcal{R}}_s = \frac{L^2 H \rho}{\tau \mu_s} ; \quad \bar{\mathcal{P}}_s = \frac{L^2}{\tau D_0}$$

$$\bar{\mathcal{I}} = \frac{\tau^2 P}{L^2 \rho} ; \quad \bar{\mathcal{C}} = \frac{H \tau^2 \sigma_0}{L^4 \rho} ; \quad \bar{\mathcal{M}} = \frac{\tau^2 \alpha^2 \gamma}{L^2 H \rho}$$

Die resultierende Geschwindigkeitsverteilung ist ein über die Dicke konstantes Blockprofil. In diesem Modell sind die intermolekularen Kräfte und die Kapillareffekte nicht stark genug, um einen merklichen Geschwindigkeitsgradienten in  $y$ -Richtung zu etablieren. Eine Differenzierung bezüglich der intermolekularen Kräfte hat auch hier noch nicht stattgefunden. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die hier verwendete Größe  $h_0(x, t)$  durch  $h(x, t)$  ersetzt.



## 2.6 Dimensionslose Darstellung der intermolekularen Kräfte

Die intermolekularen Kräfte (siehe (2.64), (2.66) und (2.68)) werden nun in entdimensionierter Form dargestellt.

$$\Pi_{vdW} = \left( \frac{A_0}{P H^3} + \frac{A_1 \gamma}{P H^3} (\Gamma - \Gamma_0) \right) h^{-3} \quad (2.105)$$

$$\Pi_{Hy} = -2 \left( \frac{\Upsilon_0}{P} + \frac{\Upsilon_1 \gamma}{P} (\Gamma - \Gamma_0) \right) \exp \left( -2h \frac{H}{l_0} \right) \quad (2.106)$$

$$\Pi_{El} = -2 \left( \frac{\epsilon \zeta_0^2}{\lambda_D^2 P} + \frac{\epsilon Z_1 \gamma}{\lambda_D^2 P} (\Gamma - \Gamma_0) \right) \exp \left( -2h \frac{H}{\lambda_D} \right) \quad (2.107)$$

In den Gleichungen (2.81) und (2.82) erscheint der Gradient der intermolekularen Kräfte als Produkt mit der dimensionslosen Größe  $\mathcal{I}$ . Gleichung (2.103) beinhaltet das Produkt  $\bar{\mathcal{I}} \Pi_x$ . Auf diese Weise verschwindet die nicht spezifizierte, dimensionsbehaftete Größe  $P$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{I} \Pi_x = & -\mathcal{A} \left( h^{-4} h_x + \theta_A (\Gamma - \Gamma_0) h^{-4} h_x - \frac{\theta_A}{3} h^{-3} \Gamma_x \right) + \\ & + \mathcal{Y} \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) \left( h_x + \theta_Y (\Gamma - \Gamma_0) h_x - \frac{\theta_Y \Lambda}{2} \Gamma_x \right) + \\ & + \mathcal{U} \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) \left( h_x + \theta_\zeta (\Gamma - \Gamma_0) h_x - \frac{\theta_\zeta \Delta}{2} \Gamma_x \right) \end{aligned} \quad (2.108)$$

$$\mathcal{A} := \frac{3 A_0 \tau^2}{\rho H L^4} ; \quad \theta_A := \frac{A_1 \gamma}{A_0}$$

$$\mathcal{Y} := \frac{4 H^2 \Upsilon_0 \tau^2}{\rho L^4 \Lambda} ; \quad \theta_Y := \frac{\Upsilon_1 \gamma}{\Upsilon_0} ; \quad \Lambda := \frac{l_0}{H}$$

$$\mathcal{U} := \frac{4 \epsilon \zeta_0^2 \tau^2}{\rho L^4 \Delta^3} ; \quad \theta_\zeta := \frac{Z_1 \gamma}{\zeta_0} ; \quad \Delta := \frac{\lambda_D}{H}$$

Die Größen  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{Y}$  und  $\mathcal{U}$  tauchen nur in Modell A auf. Die dimensionslose Kennzahl  $\mathcal{A}$  ist ein Maß für die Stärke der van der Waals-Kräfte. Die Hydrationskräfte werden durch  $\mathcal{Y}$  und die Kräfte der elektrischen Doppelschichten durch  $\mathcal{U}$  charakterisiert. Die Größe  $\theta_A$  ist ein Maß für die Veränderung der van der Waals-Kräfte in Abhängigkeit von der Netzmitteldichte.  $\theta_Y$  beschreibt den Sekundäreffekt der Hydrationskräfte und  $\theta_\zeta$  beschreibt den Sekundäreffekt der elektrischen Doppelschichten.  $\Lambda$  stellt die entdimensionierte Abschirmschlänge der Hydrationskräfte dar und  $\Delta$  steht für die dimensionslose Debye-Länge. Die Kenngrößen der Sekundäreffekte ( $\theta_A$ ,  $\theta_Y$ ,  $\theta_\zeta$ ) und die entdimensionierten Längen ( $\Lambda$ ,  $\Delta$ ) sind unabhängig von Wahl des Modells (Modell A / Modell B).

$$\begin{aligned}
\bar{\mathcal{I}} \Pi_x = & -\bar{\mathcal{A}} \left( h^{-4} h_x + \theta_A (\Gamma - \Gamma_0) h^{-4} h_x - \frac{\theta_A}{3} h^{-3} \Gamma_x \right) + \\
& + \bar{\mathcal{Y}} \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) \left( h_x + \theta_Y (\Gamma - \Gamma_0) h_x - \frac{\theta_Y \Lambda}{2} \Gamma_x \right) + \\
& + \bar{\mathcal{U}} \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) \left( h_x + \theta_\zeta (\Gamma - \Gamma_0) h_x - \frac{\theta_\zeta \Delta}{2} \Gamma_x \right)
\end{aligned} \tag{2.109}$$

$$\bar{\mathcal{A}} := \frac{3 A_0 \tau^2}{\rho H^3 L^2} \quad ; \quad \bar{\mathcal{Y}} := \frac{4 \Upsilon_0 \tau^2}{\rho L^2 \Lambda} \quad ; \quad \bar{\mathcal{U}} := \frac{4 \epsilon \zeta_0^2}{\rho H^2 L^2 \Delta^3}$$

Die dimensionslosen Kenngrößen  $\bar{\mathcal{A}}$ ,  $\bar{\mathcal{Y}}$  und  $\bar{\mathcal{U}}$  haben die gleichen Bedeutungen für Modell B wie ihre ungestrichenen Gegenstücke für Modell A, unterscheiden sich aber um den Faktor  $\delta^2 = \frac{H^2}{L^2}$ .

Durch Einsetzen von (2.108) in die Gleichungen (2.80)-(2.82) erhält man das Gleichungssystem für Modell A. Das Gleichungssystem für Modell B wird durch Einsetzen der Beziehung (2.109) in Gleichung (2.103) gewonnen.

## 2.7 Gleichungssystem Modell A

Die Massenbilanz der Volumenphase ergibt eine Evolutionsgleichung für die Schichtdicke ( $h(x, t)$ ) des Systems.

$$\begin{aligned}
& \dot{h} + (Uh)_x + \frac{\mathcal{R}\mathcal{A}}{3} \left( (1 + \Theta_A (\Gamma - \Gamma_0)) h^{-1} h_x \right)_x - \\
& - \frac{\mathcal{R}\mathcal{U}}{3} \left( (1 + \Theta_\zeta (\Gamma - \Gamma_0)) \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) h^3 h_x \right)_x - \\
& - \frac{\mathcal{R}\mathcal{Y}}{3} \left( (1 + \Theta_\Upsilon (\Gamma - \Gamma_0)) \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) h^3 h_x \right)_x - \\
& - \frac{\mathcal{R}\mathcal{A}\Theta_A}{9} \Gamma_{xx} + \frac{\mathcal{R}\mathcal{U}\Theta_\zeta \Delta}{6} \left( \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) h^3 \Gamma_x \right)_x + \\
& + \frac{\mathcal{R}\mathcal{Y}\Theta_\Upsilon \Lambda}{6} \left( \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) h^3 \Gamma_x \right)_x + \frac{\mathcal{R}\mathcal{C}}{3} (h^3 h_{xxx})_x = 0
\end{aligned} \tag{2.110}$$

Die Massenbilanz des Netzmittels ergibt eine Konvektions-Diffusionsgleichung für die Netzmitteldichte  $\Gamma(x, t)$ .

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = \left( \frac{\Gamma_x}{\mathcal{P}_s} \right)_x \tag{2.111}$$

Die Impulsbilanz in tangentialer Richtung führt auf eine Evolutionsgleichung für die Mobilität der Oberfläche  $U(x, t)$ .

$$\begin{aligned}
& \mathcal{M} \Gamma_x - \mathcal{C} h h_{xxx} - \frac{1}{\mathcal{R}_s} U_{xx} = \\
& = \mathcal{A} (1 + \Theta_A (\Gamma - \Gamma_0)) h^{-3} h_x - \frac{\mathcal{A}\Theta_A}{3} h^{-2} \Gamma_x - \\
& - \mathcal{U} (1 + \Theta_\zeta (\Gamma - \Gamma_0)) \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) h h_x - \\
& - \mathcal{Y} (1 + \Theta_\Upsilon (\Gamma - \Gamma_0)) \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) h h_x + \\
& + \frac{\Delta \mathcal{U} \Theta_\zeta}{2} \exp \left( -\frac{2h}{\Delta} \right) h \Gamma_x + \frac{\Lambda \mathcal{Y} \Theta_\Upsilon}{2} \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) h \Gamma_x
\end{aligned} \tag{2.112}$$

Das Gleichungssystem für Modell A besteht aus drei nichtlinearen gekoppelten partiellen Differentialgleichungen für die drei unbekannten Feldfunktionen  $h(x, t)$ ,  $\Gamma(x, t)$  und  $U(x, t)$ .

## 2.8 Gleichungssystem Modell B

Die Massenbilanz der Volumenphase besitzt für Modell B eine einfachere Darstellung. Sie stellt wieder die Evolutionsgleichung der Schichtdicke  $h(x, t)$  dar.

$$\dot{h} + (Uh)_x = 0 \quad (2.113)$$

Aus der Massenbilanz des Netzmittels ergibt sich die gleiche Evolutionsgleichung für die Netzmitteldichte  $\Gamma(x, t)$  wie bei Modell A.

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = \left( \frac{\Gamma_x}{\bar{\rho}_s} \right)_x \quad (2.114)$$

Die Impulsbilanz in tangentialer Richtung ergibt schließlich die Evolutionsgleichung der Tangentialgeschwindigkeit  $U(x, t)$ .

$$\begin{aligned} h\dot{U} + hUU_x - \frac{4}{\bar{\mathcal{R}}} (hU_x)_x - \frac{1}{\bar{\mathcal{R}}_s} U_{xx} = \\ = -\bar{\mathcal{M}} \Gamma_x + \bar{\mathcal{C}} h h_{xxx} + \\ + \bar{\mathcal{A}} (1 + \Theta_A (\Gamma - \Gamma_0)) h^{-3} h_x - \frac{\bar{\mathcal{A}} \Theta_A}{3} h^{-2} \Gamma_x - \\ - \bar{\mathcal{U}} (1 + \Theta_\zeta (\Gamma - \Gamma_0)) \exp\left(-\frac{2h}{\Delta}\right) h h_x - \\ - \bar{\mathcal{Y}} (1 + \Theta_\Upsilon (\Gamma - \Gamma_0)) \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right) h h_x + \\ + \frac{\Delta \bar{\mathcal{U}} \Theta_\zeta}{2} \exp\left(-\frac{2h}{\Delta}\right) h \Gamma_x + \frac{\Lambda \bar{\mathcal{Y}} \Theta_\Upsilon}{2} \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right) h \Gamma_x \end{aligned} \quad (2.115)$$

Es ergibt sich auch für Modell B ein geschlossenes Gleichungssystem für die drei unbekannten Felder  $h(x, t)$ ,  $\Gamma(x, t)$  und  $U(x, t)$ .

## Kapitel 3

# Schwach nichtlineare Systeme

### 3.1 Instabilitäten und Filmkollaps

In den folgenden Abschnitten werden die Gleichungssysteme (2.110)-(2.112) und (2.113)-(2.115) und Vereinfachungen dieser Systeme auf ihr Stabilitätsverhalten untersucht. Bei dieser Analyse werden die Systemgleichungen um eine neutrale Stabilitätslage entwickelt. Die betreffenden Systeme werden mit Hilfe der Mehrskalenstörungsrechnung (siehe [16],[29]) um die neutralen Stabilitätslagen entwickelt. Zusätzlich wird eine asymptotische Entwicklung des Verzweigungsparameters durchgeführt. Die notwendigen mathematischen Techniken sind z.B. bei Nicolis [31] zu finden. Man erhält schließlich nichtlineare Evolutionsgleichungen für die Amplitudenfunktionen, die Aufschlüsse über das postkritische Stabilitätsverhalten liefern. In begrenzten Intervallen wird die Amplitudenevolution durch Landau-Gleichungen [22] beschrieben. Darüberhinaus werden in dieser Arbeit neue Verzweigungsszenarien diskutiert. Es wurden Instabilitäten gefunden, die direkt auf die Verhulst-Gleichung oder auf Gleichungen vom Zeldovich-Barenblatt-Typ führen. Für diese beiden Szenarien existieren keine kritischen Wellenzahlen, diese Modelle sind unabhängig von der Länge der betrachteten Intervalle. Die Stabilität freier fluider Filme wurde erstmals von Erneux und Davis [11] in Verbindung mit Landau-Gleichungen diskutiert. Ein physikalisch umfangreicheres Modell wurde Rubinstein und Leshansky [36] ebenfalls mit Hilfe der Landau-Theorie analysiert. Darüberhinaus wurden diese Techniken auch zur Stabilitätsanalyse von dünnen Filmen auf einem festen Untergrund verwendet ([37], [24]). In dieser Arbeit wird die Landau-Theorie auf Modelle angewandt, die eine deutlich größere Physikalische Vielfalt besitzen. Die beiden anderen Verzweigungsszenarien wurden in der Fachliteratur noch nicht erwähnt.

Es werden nun die folgenden Annahmen bezüglich der dimensionslosen Kenngrößen getroffen. Durch die Verwendung der Exponenten  $p, n$  und  $m$  können noch einige Untermodelle betrachtet werden. Wichtig ist hierbei der Exponent  $p$ , über den die Oberflächendiffusion skaliert wird. Die kleine Größe  $\epsilon$  wird als Maß der Störampplitude eingeführt.

**Modell A.I :**

$$\mathcal{M} = 1 \ ; \ \mathcal{A} = 1 \ ; \ \mathcal{C} = 1 \ ; \ \mathcal{U} \exp\left(-\frac{2}{\Delta}\right) = \mathcal{O}(\epsilon^3)$$

$$\mathcal{P}_s = \mathcal{O}(\epsilon^p) \ ; \ \mathcal{R} = \epsilon^n \hat{\mathbf{R}} \ ; \ \mathcal{R}_s = \epsilon^m \hat{\mathbf{R}}_s$$

$$\mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2}{\Lambda}\right) = \epsilon^{-m} \hat{\mathbf{Y}} \exp\left(-\frac{2}{\Lambda}\right) \ ; \ \Lambda = \mathcal{O}(1) \ ; \ \Theta_A = \mathcal{O}(1) \ ; \ \Theta_{\mathbf{r}} = \mathcal{O}(1)$$

Es wird hier noch eine zusätzliche Aufspaltung des Modells B in eine trägheitsfreie und eine trägheitsbehaftete Asymptotik durchgeführt.

**Modell B.I (mit Volumenträgheit) :**

$$\bar{\mathcal{M}} = 1 \ ; \ \bar{\mathcal{A}} = 1 \ ; \ \bar{\mathcal{C}} = 1 \ ; \ \bar{\mathcal{U}} \exp\left(-\frac{2}{\Delta}\right) = \mathcal{O}(\epsilon^3)$$

$$\bar{\mathcal{P}}_s = \mathcal{O}(\epsilon^p) \ ; \ \bar{\mathcal{R}} = \mathcal{O}(\epsilon^n) \ ; \ \bar{\mathcal{R}}_s = \mathcal{O}(\epsilon^m)$$

$$\bar{\mathcal{Y}} \exp\left(-\frac{2}{\Lambda}\right) = \mathcal{O}(1) \ ; \ \Lambda = \mathcal{O}(1) \ ; \ \Theta_A = \mathcal{O}(1)$$

$$\Theta_{\mathbf{r}} = \mathcal{O}(1)$$

**Modell B.II (ohne Volumenträgheit) :**

$$\bar{\mathcal{M}} = \epsilon^{-m} \ ; \ \bar{\mathcal{A}} = \epsilon^{-m} \ ; \ \bar{\mathcal{C}} = \epsilon^{-m} \ ; \ \bar{\mathcal{U}} \exp\left(-\frac{2}{\Delta}\right) = \mathcal{O}(\epsilon^3)$$

$$\bar{\mathcal{P}}_s = \mathcal{O}(\epsilon^p) \ ; \ \bar{\mathcal{R}} = \epsilon^n \tilde{\mathbf{R}} \ ; \ \bar{\mathcal{R}}_s = \epsilon^m \tilde{\mathbf{R}}_s$$

$$\bar{\mathcal{Y}} \exp\left(-\frac{2}{\Lambda}\right) = \epsilon^{-m} \tilde{\mathbf{Y}} \exp\left(-\frac{2}{\Lambda}\right) \ ; \ \Lambda = \mathcal{O}(1) \ ; \ \Theta_A = \mathcal{O}(1)$$

$$\Theta_{\mathbf{r}} = \mathcal{O}(1)$$

Die hier vorgestellten Modellvariationen unterliegen einer Einschränkung, die für alle Varianten identisch ist.

$$\delta^2 = \frac{\alpha^2 \gamma}{\sigma_0} \ll 1$$

Diese Bedingung läßt sich allein durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen erfüllen. Wie bereits zuvor erwähnt, wird für kleine Tensiddichten der Wert von  $\gamma$  sehr klein. Diese Variante kann für die Modelle ohne Oberflächenträgheit verwendet werden. Wenn sich die Tensiddichte hingegen im Sättigungsbereich befindet, wird die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Netzmittelbelegung immer schwächer und damit  $\alpha^2$  immer kleiner.

Darüberhinaus muß die höchste vorkommende Potenz von  $\epsilon$  noch hinreichend groß gegen  $\delta^2$  sein.

$$\epsilon^3 \gg \delta^2$$

Die jeweiligen Systemgleichungen werden um eine stationäre, räumlich uniforme Grundlösung entwickelt.

$$\text{Ruhezustand : } h_0 = \text{const.} ; \Gamma_0 = \text{const.} ; u_0 = 0$$

$$h(x, t) = h_0 + \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \epsilon^3 h_3(x, t) + \dots$$

$$\Gamma(x, t) = \Gamma_0 + \epsilon \Gamma_1(x, t) + \epsilon^2 \Gamma_2(x, t) + \epsilon^3 \Gamma_3(x, t) + \dots$$

$$u(x, t) = \epsilon u_1(x, t) + \epsilon^2 u_2(x, t) + \epsilon^3 u_3(x, t) + \dots$$

$$\text{wobei } \epsilon \ll 1$$

Es wird im Rahmen der Mehrskalenstörungsrechnung eine langsame Zeitskala  $\tau$  eingeführt. Einzelheiten zu dieser Technik findet man in den einschlägigen Lehrbüchern der Störungsrechnung (z.B. Hinch [16] oder Nayfeh [29]).

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial T} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (\tau : \text{langsame Zeitskala})$$

Neben einer asymptotischen Entwicklung der Feldgrößen und der Zeitableitungen wird der Verzweigungsparameter ebenfalls in Potenzen von  $\epsilon$  entwickelt. Eine detaillierte Darstellung dieser Störtechnik ist bei Nicolis [31] zu finden.

Entwicklung der Verzweigungsparameter :

$$\mathbf{A.I : } \mathcal{C} = 1 + \epsilon^2 \text{sgn}(\delta \mathcal{C})$$

$$\mathbf{B.I : } \bar{\mathcal{C}} = 1 + \epsilon^2 \text{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}}) \quad ; \quad \mathbf{B.II : } \bar{\mathcal{C}} = \epsilon^{-m} + \epsilon^{2-m} \text{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}})$$

### 3.1.1 Landau-Theorie

Die folgenden Untersuchungen sind beschränkt auf ein festes Intervall, dessen Breite der kritischen Wellenlänge entspricht. Auf die Entwicklung in einer langsamen Ortsvariablen wird verzichtet. Die Erklärung dafür wird im Unterabschnitt über Gebiete großer Ausdehnung gegeben.

Es wird zusätzlich angenommen, daß der Marangoni-Effekt in allen untersuchten Fällen dominant gegenüber den Sekundäreffekten bleibt.



Annahme :  $\hat{\alpha}_0 < 0$  ;  $\bar{\alpha}_0 < 0$  ;  $\tilde{\alpha}_0 < 0$

Die Koeffizienten werden später in den jeweiligen Unterabschnitten definiert.

### Modell A.I :

Der Exponent  $p$  wird zu Null gewählt. Man erhält ein Modell, das die Oberflächendiffusion berücksichtigt.

$$m = 0 \quad ; \quad n \geq 3 \quad ; \quad p = 0$$

In der ersten Näherung ( $\epsilon^1$ ) erhält man ein lineares Differentialgleichungssystem.

$$h_{1,T} + h_0 u_{1,x} = 0 \quad (3.1)$$

$$\Gamma_{1,T} + \Gamma_0 u_{1,x} - \mathcal{P}_s^{-1} \Gamma_{1,xx} = 0 \quad (3.2)$$

$$-\hat{\alpha}_0 \Gamma_{1,x} - \hat{\beta}_0 h_{1,x} - h_0 h_{1,xxx} - \hat{\mathbf{R}}_s^{-1} u_{1,xx} = 0 \quad (3.3)$$

Die Koeffizienten dienen wieder zur Vereinfachung der Schreibweise und besitzen die folgende Darstellung.

$$\hat{\alpha}_0 = -1 - \frac{\Theta_A}{3} h_0^{-2} + \frac{\mathcal{Y} \Lambda \Theta_{\Upsilon}}{2} h_0 \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right)$$

$$\hat{\beta}_0 = h_0^{-3} - \mathcal{Y} h_0 \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right)$$

$$(\cdot)' := \frac{d(\cdot)}{dh_0}$$

Es wird ein komplexer Wellenansatz für die Störung der Schichtdicke gewählt. Daraus ergeben sich durch Einsetzen in die Gleichungen der ersten Näherung auch die Störungen der Netzmitteldichte und der Mobilität.

$$h_1(x, T, \tau) = A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T))$$

$$u_1(x, T, \tau) = \frac{\omega}{h_0 k} (A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T)))$$

$$\begin{aligned} \Gamma_1(x, T, \tau) = & -\frac{i \Gamma_0 \omega}{\mathcal{P}_s^{-1} h_0 k^2 - i \omega h_0} A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + \\ & + \frac{i \Gamma_0 \omega}{\mathcal{P}_s^{-1} h_0 k^2 + i \omega h_0} A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T)) \end{aligned}$$

Die Dispersionsrelation ergibt sich zu

$$\omega^2 + i \left( \hat{\mathbf{R}}_s \left( h_0^2 k^2 - \hat{\beta}_0 h_0 - \hat{\alpha}_0 \Gamma_0 \right) + \mathcal{P}_s^{-1} \right) \omega - \hat{\mathbf{R}}_s \mathcal{P}_s^{-1} k^2 \left( h_0^2 k^2 - \hat{\beta}_0 h_0 \right) = 0. \quad (3.4)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0 k^2 - \hat{\beta}_0 \geq 0$$

$$\text{neutrale Stabilität : } h_0 k_c^2 - \hat{\beta}_0 = 0$$

Durch Einsetzen der neutralen Stabilitätslage in die Dispersionsrelation erhält man die kritische Frequenz.

$$\omega(k_c) = \omega_c = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Heugabel-Verzweigung}$$

Instabilitäten, die bei verschwindender Frequenz ( $\omega_c = 0$ ) einsetzen, nennt man in der Literatur häufig Heugabel-Verzweigung (siehe z.B. [31]). Bei einer solchen Instabilität wächst die Amplitude im Linearen zunächst exponentiell an, ohne zu oszillieren. Solche Systeme führen bei schwach nichtlinearer Theorie auf Landau-Gleichungen mit reellen Koeffizienten. Die Indizes  $L$  und  $N$  stehen für die Bezeichnungen linearer Landau-Koeffizient ( $L$ ) und nichtlinearer Landau-Koeffizient ( $N$ ).

$$A_\tau + s_L A + s_N |A|^2 A = 0 \quad ; \quad |A|^2 := AA^* \quad (\text{Landau-Gleichung}) \quad (3.5)$$

$$s_L := \frac{h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta \mathcal{C})}{\frac{k^2}{\hat{\mathbf{R}}_s} - \mathcal{P}_s \hat{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.6)$$

$$s_N := - \frac{\left( \hat{\beta}'_0 - 7k^2 \right) \frac{\hat{\beta}'_0 - k^2}{6} + \frac{h_0 k^2}{2} \hat{\beta}''_0}{\frac{k^2}{\hat{\mathbf{R}}_s} - \mathcal{P}_s \hat{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.7)$$

Durch die Asymptotik  $n \geq 3$  wurden alle Einflüsse der Scherviskosität eliminiert. Bei Berücksichtigung von  $\mathcal{R}$  ( $n = 0$ ) wird die Rechnung zwar aufwendiger, aber für endliche  $\mathcal{P}_s$  bleiben das lineare Stabilitätskriterium und die beiden Landau-Koeffizienten ( $s_L$  und  $s_N$ ) quantitativ unverändert.

Es wird nun untersucht, welche Änderungen sich durch Vernachlässigen der Oberflächendiffusion ergeben. Die methodischen Schritte sind die gleichen wie zuvor. Deshalb wird auch hier die Schreibweise etwas abgekürzt.

$$m = 0 \ ; \ n \geq 3 \ ; \ p \geq 3$$

$\epsilon^1$  (lineare Theorie) :

$$h_{1,T} + h_0 u_{1,x} = 0 \quad (3.8)$$

$$\Gamma_{1,T} + \Gamma_0 u_{1,x} = 0 \quad (3.9)$$

$$-\hat{\alpha}_0 \Gamma_{1,x} - \hat{\beta}_0 h_{1,x} - h_0 h_{1,xxx} - \hat{\mathbf{R}}_s^{-1} u_{1,xx} = 0 \quad (3.10)$$

Es wird an dieser Stelle wieder ein komplexer Wellenansatz für  $h_1$  gewählt.

$$h_1(x, T, \tau) = A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T))$$

$$u_1(x, T, \tau) = \frac{\omega}{h_0 k} (A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T)))$$

$$\Gamma_1(x, T, \tau) = \frac{\Gamma_0}{h_0} (A(\tau) \exp(i(kx - \omega T)) + A^*(\tau) \exp(-i(kx - \omega T)))$$

Dispersionsrelation :

$$\omega + i\hat{\mathbf{R}}_s^{-1} \left( h_0^2 k^2 - \hat{\beta}_0 h_0 - \hat{\alpha}_0 \Gamma_0 \right) = 0 \quad (3.11)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0^2 k^2 - \hat{\beta}_0 h_0 - \hat{\alpha}_0 \Gamma_0 \geq 0$$

$$\text{neutrale Stabilität : } h_0^2 k_c^2 - \hat{\beta}_0 h_0 - \hat{\alpha}_0 \Gamma_0 = 0$$

$$\omega(k_c) = \omega_c = 0 \Rightarrow \text{Heugabel-Verzweigung}$$

Landau-Koeffizienten :

$$\check{s}_L := \hat{\mathbf{R}}_s h_0 k^2 \text{sgn}(\delta \mathcal{C}) \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \check{s}_N := & -\frac{\hat{\mathbf{R}}_s}{k^2} \left( \hat{\beta}'_0 - 7k^2 + (\hat{\alpha}'_0 + \hat{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1} \right) \frac{\hat{\beta}'_0 - k^2 + (\hat{\alpha}'_0 + \hat{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1}}{6} - \\ & -\frac{\hat{\mathbf{R}}_s h_0}{2} \left( \hat{\beta}''_0 + (\hat{\alpha}''_0 + 2\hat{\nu}'_0) \Gamma_0 h_0^{-1} \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Es erscheinen hier infolge der Vernachlässigung der Oberflächendiffusion zusätzliche Größen, die in dem Koeffizienten  $\hat{\nu}_0$  zusammengefaßt werden.

$$\hat{\nu}_0 = \Theta_A h_0^{-3} - \hat{\mathbf{Y}} \Theta_{\mathbf{T}} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

Es ergeben sich hier Veränderungen des Stabilitätskriteriums. Die Instabilität setzt erst bei kleineren Wellenzahlen ein, weil der Marangoni-effekt den Film zusätzlich stabilisiert. Hinzu kommen Effekte der konzentrationsabhängigen van der Waals- und Hydrationskräfte. Mit der Netzmittelkonzentration wachsende van der Waals-Kräfte erzeugen eine Stabilisierung, mit der Konzentration abfallende van der Waals-Kräfte erzeugen eine Destabilisierung des Films. Die Konzentrationsabhängigkeit der Hydrationskräfte hat genau die umgekehrten Konsequenzen. Der nichtlineare Landau-Koeffizient enthält nach der Vernachlässigung der Oberflächendiffusion zusätzliche Einflüsse von Sekundäreffekten. Zuvor spielten Sekundäreffekte nur dann eine Rolle, wenn sie bereits in  $\alpha_0$  vorhanden waren. Im Grenzfall  $\mathcal{P}_s \rightarrow \infty$  geht die asymptotische Proportionalität zwischen  $\Gamma_1$  bzw.  $\Gamma_2$  und  $\omega$  verloren. Deswegen sind die konzentrationsproportionalen Terme, die zuvor von der Größenordnung der kritischen Frequenz ( $\omega_c = 0$ ) waren, jetzt von der Ordnung Eins. Der Übergang zwischen diffusionsbehafteten und nicht diffusionsbehafteten Systemen erfolgt singular und kann nicht durch Streichung von  $\mathcal{P}_s^{-1}$  vollzogen werden.

### Modell B.I :

$$m = 0 \ ; \ n = 0 \ ; \ p = 0$$

Dispersionsrelation :

$$\begin{aligned} \omega^3 + ik^2 \left( \frac{4h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}}{\Gamma_0} + \bar{\mathcal{P}}_s^{-1} \right) \omega^2 + \frac{k^2}{\Gamma_0} \left( \bar{\alpha}_0 \Gamma_0 + \bar{\beta}_0 h_0 - h_0^2 k^2 - \frac{(4h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}) k^2}{\bar{\mathcal{P}}_s} \right) \omega + \\ + i \frac{k^4}{\Gamma_0 \bar{\mathcal{P}}_s} (\bar{\beta}_0 h_0 - h_0^2 k^2) = 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0^2 k^2 - \bar{\beta}_0 h_0 \geq 0$$

Landau-Koeffizienten :

$$\sigma_L := \frac{h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}})}{k^2 (4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}) - \bar{\mathcal{P}}_s \bar{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.15)$$

$$\sigma_N := - \frac{(\bar{\beta}'_0 - 7k^2) \frac{\bar{\beta}'_0 - k^2}{6} + \frac{h_0 k^2}{2} \bar{\beta}''_0}{k^2 (4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}) - \bar{\mathcal{P}}_s \bar{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.16)$$

Bei Vernachlässigung der Oberflächendiffusion ergibt sich das folgende Bild:

$$m = 0 \ ; \ n = 0 \ ; \ p \geq 3$$

Dispersionsrelation :

$$\omega^2 + i \frac{k^2}{\Gamma_0} (4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}) \omega - \frac{k^2}{\Gamma_0} (h_0^2 k^2 - \bar{\alpha}_0 \Gamma_0 - \bar{\beta}_0 h_0) = 0 \quad (3.17)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0^2 k^2 - \bar{\beta}_0 h_0 - \bar{\alpha}_0 \Gamma_0 \geq 0$$

Landau-Koeffizienten :

$$\check{\sigma}_L := \frac{h_0 k^2 \operatorname{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}})}{4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1}} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \check{\sigma}_N := & - \frac{(\bar{\beta}'_0 - 7k^2 + (\bar{\alpha}'_0 + \bar{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1}) (\bar{\beta}'_0 - k^2 + (\bar{\alpha}'_0 + \bar{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1})}{6k^2 (4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1})} - \\ & - \frac{h_0 (\bar{\beta}''_0 + (\bar{\alpha}''_0 + 2\bar{\nu}'_0) \Gamma_0 h_0^{-1})}{2(4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} + \bar{\mathcal{R}}_s^{-1})} \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\bar{\alpha}_0 = -1 - \frac{\Theta_A}{3} h_0^{-2} + \frac{\bar{\mathcal{Y}} \Lambda \Theta_{\mathcal{I}}}{2} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$\bar{\beta}_0 = h_0^{-3} - \bar{\mathcal{Y}} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$\bar{\nu}_0 = \Theta_A h_0^{-3} - \bar{\mathcal{Y}} \Theta_{\mathcal{I}} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$(\cdot)' := \frac{d(\cdot)}{dh_0}$$

**Modell B.II :**

Es werden nun die Effekte der Volumenträgheit vernachlässigt.

$$m = 3 \ ; \ n = 3 \ ; \ p = 0$$

Dispersionsrelation :

$$\omega^2 + i \left( \frac{h_0^2 k^2 - \tilde{\beta}_0 h_0 - \tilde{\alpha}_0 \Gamma_0}{4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1}} + \bar{\mathcal{P}}_s^{-1} \right) \omega - \frac{k^2 (h_0^2 k^2 - \tilde{\beta}_0 h_0)}{\bar{\mathcal{P}}_s (4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1})} = 0 \quad (3.20)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0^2 k^2 - \tilde{\beta}_0 h_0 \geq 0$$

Landau-Koeffizienten :

$$\bar{\sigma}_L := \frac{h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta \bar{\mathcal{L}})}{k^2 (4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1}) - \bar{\mathcal{P}}_s \tilde{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.21)$$

$$\bar{\sigma}_N := - \frac{\left( \tilde{\beta}'_0 - 7k^2 \right) \frac{\tilde{\beta}'_0 - k^2}{6} + \frac{h_0 k^2}{2} \tilde{\beta}''_0}{k^2 (4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1}) - \bar{\mathcal{P}}_s \tilde{\alpha}_0 \Gamma_0} \quad (3.22)$$

Die folgenden Koeffizienten werden zur Vereinfachung der Schreibweise verwendet.

$$\tilde{\alpha}_0 = -1 - \frac{\Theta_A}{3} h_0^{-2} + \frac{\tilde{\mathbf{Y}} \Lambda \Theta_{\mathbf{r}}}{2} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$\tilde{\beta}_0 = h_0^{-3} - \tilde{\mathbf{Y}} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$\tilde{\nu}_0 = \Theta_A h_0^{-3} - \tilde{\mathbf{Y}} \Theta_{\mathbf{r}} h_0 \exp \left( -\frac{2h_0}{\Lambda} \right)$$

$$(\cdot)' := \frac{d(\cdot)}{dh_0}$$

Neben den Trägheitseffekten wird nun auch noch die Oberflächendiffusion vernachlässigt.

$$m = 3 \ ; \ n = 3 \ ; \ p \geq 3$$

Dispersionsrelation :

$$\omega^2 + i \frac{k^2}{\Gamma_0} \left( 4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1} \right) \omega - \frac{k^2}{\Gamma_0} \left( h_0^2 k^2 - \tilde{\alpha}_0 \Gamma_0 - \tilde{\beta}_0 h_0 \right) = 0 \quad (3.23)$$

$$\text{Stabilitätsbedingung : } h_0^2 k^2 - \tilde{\beta}_0 h_0 - \tilde{\alpha}_0 \Gamma_0 \geq 0$$

Landau-Koeffizienten :

$$\check{\sigma}_L := \frac{h_0 k^2 \text{sgn}(\delta \tilde{\mathcal{C}})}{4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1}} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \check{\sigma}_N := & - \frac{\left( \tilde{\beta}'_0 - 7k^2 + (\tilde{\alpha}'_0 + \tilde{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1} \right) \left( \tilde{\beta}'_0 - k^2 + (\tilde{\alpha}'_0 + \tilde{\nu}_0) \Gamma_0 h_0^{-1} \right)}{6k^2 (4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1})} - \\ & - \frac{h_0 \left( \tilde{\beta}''_0 + (\tilde{\alpha}''_0 + 2\tilde{\nu}'_0) \Gamma_0 h_0^{-1} \right)}{2(4 h_0 \tilde{\mathbf{R}}^{-1} + \tilde{\mathbf{R}}_s^{-1})} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Qualitativ erhält man wieder die gleichen Ergebnisse, wie zuvor bei Modell A. Als wichtiger Punkt stellt sich heraus, daß alle Instabilitäten mit  $\omega_c = 0$  einsetzen, deswegen findet man hier keine Trägheitseinflüsse in den Landau-Koeffizienten. Die Trägheitseinflüsse besitzen die höchsten Zeitableitungen und damit auch die höchsten Potenzen von  $\omega_c$ . Die Entwicklung um die kritische Frequenz  $\omega_c = 0$  resultiert im Verlust der Trägheitseffekte in den Landau-Koeffizienten. Das Modell B beinhaltet ebenfalls den singulären Grenzübergang  $\tilde{\mathcal{P}}_s \rightarrow \infty$ .

Aus den Verhältnissen zwischen den linearen und nichtlinearen Landau-Koeffizienten kann man erkennen, ob die Nichtlinearitäten die Instabilität verstärken (Kollaps) oder wieder stabilisieren (Musterbildung).

$$\text{reelle Landau-Gleichung : } A_\tau + s_L A + s_N A^3 = 0$$

$$\phi(\tau) := A^2(\tau) \Rightarrow$$

$$\text{Verhulst-Gleichung : } \phi_\tau + 2 s_L \phi + 2 s_N \phi^2 = 0$$

$\phi(\tau) \equiv 0$  wird linear instabil wenn  $s_L < 0$

$$s_N > 0 : \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} \phi = -\frac{s_L}{s_N} \quad (\text{Muster})$$

$$s_N < 0 : \quad \lim_{\tau \rightarrow \tau_B} \phi = \infty \quad (\text{Kollaps})$$

### 3.1.2 Kollaps

Die allgemeine Lösung der Verhulst-Gleichung hat die folgende Form :

$$\phi(\tau) = \frac{s_L}{\frac{s_N \phi_0 + s_L}{\phi_0} \exp(2s_L \tau) - s_N} \quad (3.26)$$

Wenn beide Landau-Koeffizienten negativ sind, entwickelt sich in endlicher Zeit ( $\tau_B$ ) eine Polstelle. Die Zeit  $\tau_B$  (burst time) wird durch Nullsetzen des Nenners von  $\phi(\tau)$  bestimmt. Für hinreichend kleine Anfangsamplituden ist  $\tau_B$  eine gute Näherung der nichtlinearen Kollapszeit.

$$\tau_B = \frac{1}{2s_L} \ln \left( \frac{s_N \phi_0}{s_N \phi_0 + s_L} \right) \quad (3.27)$$

$$t_B = \frac{1}{2\epsilon^2 s_L} \ln \left( \frac{s_N \phi_0}{s_N \phi_0 + s_L} \right) \quad (\text{Originalzeitskala}) \quad (3.28)$$

Zu Vergleichszwecken wird die linearisierte Theorie soweit extrapoliert, bis die Störung auf die Größe der ungestörten Schichtdicke angewachsen ist. Man erhält eine lineare Kollapszeit.

$$\tau_L = -\frac{1}{s_L} \ln \left( \frac{h_0}{\epsilon A_0} \right) \quad (3.29)$$

$$t_L = -\frac{1}{\epsilon^2 s_L} \ln \left( \frac{h_0}{\epsilon A_0} \right) \quad (\text{Originalzeitskala}) \quad (3.30)$$

( $s_L$  und  $s_N$  stehen stellvertretend für die jeweiligen Landau-Koeffizienten)



In Systemen mit Oberflächendiffusion haben die Sekundäreffekte keinen Einfluß darauf, ob ein superkritisches Gleichgewicht oder ein beschleunigter Kollaps realisiert wird. Sie spielen allerdings in den jeweiligen Zeitskalen eine Rolle ( $\tau_B$ ,  $\tau_L$ ). Die Vernachlässigung der Diffusion resultiert in einer zusätzlichen Abhängigkeit der nichtlinearen Landau-Koeffizienten von den Sekundäreffekten. Damit hängen nicht nur die Kollapszeiten, sondern auch die Frage der superkritischen Stabilität davon ab, inwieweit die van der Waals- und Hydrationskräfte konzentrationsabhängig sind. Die Instabilitäten der betrachteten Modelle setzen alle bei der kritischen Frequenz  $\omega_c = 0$  (Heugabel-Verzweigung; pitchfork-bifurcation) ein. Da die Trägheitseinflüsse stets in Verbindung mit höheren Zeitableitungen auftreten, sind sie auch proportional zu höheren Potenzen von  $\omega_c$ . Am Verzweigungspunkt verschwinden deshalb alle Trägheitseffekte.

### 3.1.3 Superkritisch stabile Muster

In den Arbeiten von Erneux und Gallez [12], sowie de Souza und Gallez [10] wurden für dünne Filme auf festem Untergrund erstmals superkritisch stabile Muster mit Hilfe schwach nichtlinearer Methoden gefunden. Solche Szenarien sind auch hier, bei der Analyse freier Filme, anzutreffen.

Im Fall der superkritischen Stabilität wird eine neue, komplexere stationäre Lösung angenommen. Die Existenz einer solchen Lösung wird durch einen positiven nichtlinearen Landau-Koeffizienten gewährleistet.

$$s_L < 0 ; s_N > 0 \Leftrightarrow \frac{s_L}{s_N} < 0$$

Die dissipativen Effekte, die zuvor essentiellen Einfluß auf die Kollapszeiten hatten, haben hier keinerlei Bedeutung. Selbst der Grenzfall, daß alle dissipativen Glieder verschwinden, hätte keinerlei Störung der verzweigten Lösung zur Konsequenz. Die Kollapszeiten schrumpfen in diesem Fall hingegen auf Null.

Die stationäre Lösung ergibt sich zu :

$$\phi_{sk} = -\frac{s_L}{s_N} \quad (3.31)$$

$$A_{sk} = \pm \sqrt{-\frac{s_L}{s_N}} \quad (3.32)$$

Die diffusionsbehafteten Systeme besitzen auch hier eine bemerkenswerte Gemeinsamkeit. Das Verhältnis zwischen den linearen und den nichtlinearen Landau-Koeffizienten läßt sich aus einer einzigen stationären Gleichung bestimmen.

stationäre Gleichungen der Filmdicke :

$$\beta(h)h_x + hh_{xxx} = 0 \quad (\text{Modell A}) \quad (3.33)$$

$$\beta := h^{-3} - \mathcal{Y} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$$

$$\bar{\beta}(h)h_x + hh_{xxx} = 0 \quad (\text{Modell B}) \quad (3.34)$$

$$\bar{\beta} := h^{-3} - \bar{\mathcal{Y}} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$$

Diesen Gleichungen gehorchen auch die stationären Lösungen, die aus den stark nichtlinearen Theorien gewonnen werden. Die schwach nichtlineare Theorie ergibt die folgenden stationären Amplituden.

$$A_{sk} = \pm \sqrt{\frac{6h_0 k^4 \text{sgn}(\delta\mathcal{C})}{(\beta'_0 - 7k^2)(\beta'_0 - k^2) + 3h_0 k^2 \beta''_0}} \quad (\text{Modell A}) \quad (3.35)$$

$$A_{sk} = \pm \sqrt{\frac{6h_0 k^4 \text{sgn}(\delta\bar{\mathcal{C}})}{(\bar{\beta}'_0 - 7k^2)(\bar{\beta}'_0 - k^2) + 3h_0 k^2 \bar{\beta}''_0}} \quad (\text{Modell B}) \quad (3.36)$$

Die Vorzeichen von  $\delta\mathcal{C}$  und  $\delta\bar{\mathcal{C}}$  sind im überkritischen Bereich immer negativ. Deswegen sind für die Existenz reeller Wurzeln auch negative Nenner notwendig.

Bedingungen für die Existenz superkritischer Lösungen :

$$(\beta'_0 - 7k^2)(\beta'_0 - k^2) + 3h_0 k^2 \beta''_0 < 0 \quad (3.37)$$

$$(\bar{\beta}'_0 - 7k^2)(\bar{\beta}'_0 - k^2) + 3h_0 k^2 \bar{\beta}''_0 < 0 \quad (3.38)$$

Die Stabilitätsforderungen der Modelle A und B besitzen keine strukturellen Unterschiede. Das Einsetzen der van der Waals- und Hydrationskräfte in  $\beta_0, \beta'_0, \beta''_0$  und die Generierung einer Stabilitätskarte erfolgt deswegen nur stellvertretend für Modell A.

$$\beta'_0 = -3h_0^{-4} + \left(\frac{2h_0}{\Lambda} - 1\right) \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right)$$

$$\beta''_0 = 12h_0^{-5} + \left(1 - \frac{h_0}{\Lambda}\right) \frac{4}{\Lambda} \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right)$$

$$\beta_0 - h_0 k^2 = 0 \quad (\text{neutrale Stabilität})$$

Mit Hilfe einiger Umformungen gelingt eine Datenreduktion, die es erlaubt eine zweidimensionale Stabilitätskarte anzufertigen.

$$\varphi := h_0^{-4} > 0 \quad ; \quad \lambda := \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right) > 0$$

$$\kappa := \frac{h_0}{\Lambda} > 0$$

Existenzbedingung für superkritisch stabile Lösungen :

$$19 \varphi^2 - (3 \kappa^2 + 4 \kappa + 15) \varphi \lambda + 4 \kappa^2 \lambda^2 < 0 \quad (3.39)$$

$$\Phi := \frac{\varphi}{\lambda} \quad ; \quad \Phi > 1 \quad (\text{notwendig für Instabilität im Linearen})$$

Mit der Einführung von  $\Phi$  hängt die Existenzbedingung nur noch von zwei Parametern ( $\kappa$  und  $\Phi$ ) ab.

$$\Psi := 19 \Phi^2 - (3 \kappa^2 + 4 \kappa + 15) \Phi + 4 \kappa^2 < 0 \quad (3.40)$$

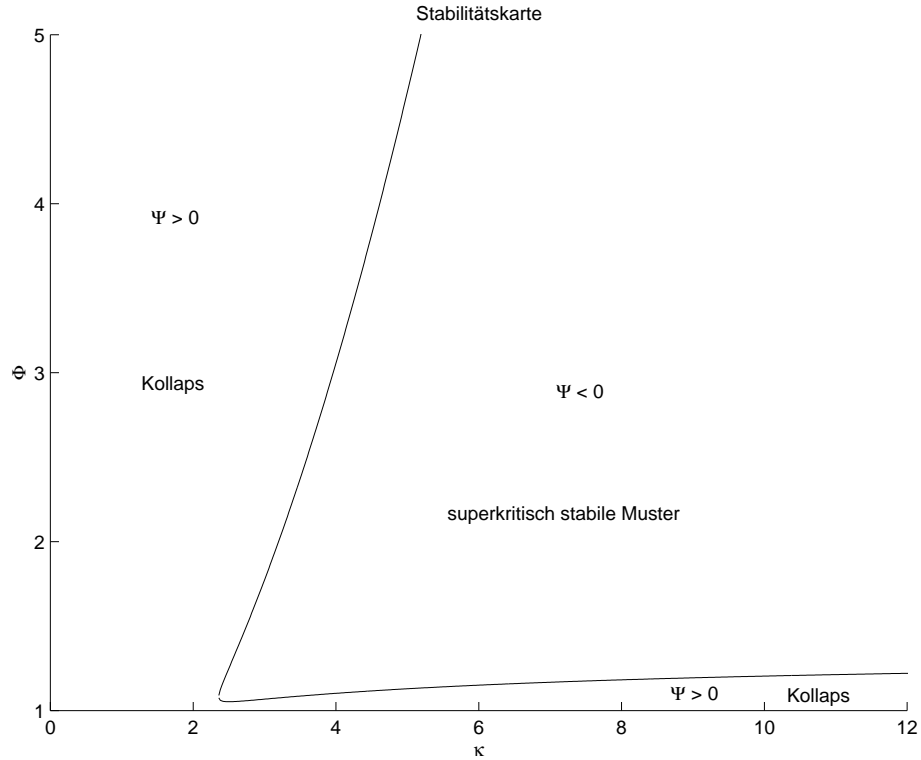


Abb. 4.1

Ohne den Einfluß der Diffusion lassen sich die nichtlinearen Sättigungsamplituden nicht mehr aus einer einzigen stationären Gleichung bestimmen. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen stationären Lösungen der Netzmittelbilanz. Unter periodischen Randbedingungen erlaubt die Konvektions-Diffusions-Gleichung bei verschwindender Mobilität ( $u = 0$ ) nur eine uniforme Lösung, während für die Konvektionsgleichung jede stetige Verteilung bei verschwindender Mobilität eine stationäre Lösung darstellt. Im zeitunabhängigen Zustand verschwinden deswegen nicht wie zuvor alle Raumableitungen der Netzmittelkonzentration.

Im Rahmen der schwach nichtlinearen Theorie erhält man die folgenden stationären Amplituden.

$$A_{sk} = \pm \sqrt{\frac{6h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta\mathcal{C})}{N_A}} \quad (\text{Modell A}) \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} N_A := & (\beta'_0 - 7k^2 + (\alpha'_0 + \nu_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) (\beta'_0 - k^2 + (\alpha'_0 + \nu_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) + \\ & + 3h_0 k^2 (\beta''_0 + (\alpha''_0 + 2\nu'_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$A_{sk} = \pm \sqrt{\frac{6h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta\bar{\mathcal{C}})}{N_B}} \quad (\text{Modell B}) \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} N_B := & (\bar{\beta}'_0 - 7k^2 + (\bar{\alpha}'_0 + \bar{\nu}_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) (\bar{\beta}'_0 - k^2 + (\bar{\alpha}'_0 + \bar{\nu}_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) + \\ & + 3h_0 k^2 (\bar{\beta}''_0 + (\bar{\alpha}''_0 + 2\bar{\nu}'_0)\Gamma_0 h_0^{-1}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

Bedingungen für die Existenz superkritischer Lösungen :

$$N_A < 0 \quad (3.45)$$

$$N_B < 0 \quad (3.46)$$

Im Gegensatz zu den Modellen mit Oberflächendiffusion sind hier die Einflüsse der Sekundäreffekte überall zu finden. Die linearen Stabilitätskriterien, das postkritische Verzweigungsverhalten, die Kollapszeiten und die superkritischen Amplituden sind von ihnen abhängig.

Die Existenzbedingungen superkritisch stabiler Lösungen lassen sich selbst bei Vernachlässigung der Sekundäreffekte nicht auf eine Form bringen, die maximal zwei Parameter enthält. Ursächlich dafür ist der Marangoni-Effekt, der die neutrale Stabilitätslage mitbestimmt und einen zusätzlichen Parameter in das System trägt. Auf die Darstellung dreidimensionaler Stabilitätsräume wird hier verzichtet.

### 3.1.4 Gebiete großer Ausdehnung

Bei den betrachteten Instabilitäten gibt es keine, die nur bei einer isolierten kritischen Wellenzahl auftritt. Die Stabilität geht für alle Wellenzahlen unterhalb der kritischen Wellenzahl  $k_c$  verloren. Wenn man nun Gebiete mit einer deutlich größeren Ausdehnung als die kritische Wellenlänge untersucht, findet man Instabilitäten vor, die sich weit jenseits des Verzweigungspunktes befinden. Die Entwicklung der Bewegungsgleichungen in langsamen Ortsvariablen erfordert aber eine Beschränkung der Instabilität auf einen kleinen Bereich um  $k_c$  bei festem Verzweigungsparameter. Das cut-off-Phänomen verletzt die Voraussetzungen, die zur Analyse der einschlägigen Amplitudengleichungen nach Ginzburg-Landau bzw. Newell-Whitehead-Segel ([30],[40]) notwendig sind.

### 3.1.5 Andere Verzweigungsszenarien

Im vorherigen Abschnitt über Verzweigungsszenarien vom Landau-Typ besitzen die Instabilitäten der betrachteten Systeme immer eine Abhängigkeit von der kritischen Wellenzahl. Es existieren aber auch Modelle, deren Instabilitäten nicht von den Wellenlängen der aufgebrachten Störungen abhängen.

Das folgende System ergibt sich durch Vernachlässigen der Kapillarzah ( $\mathcal{C} \ll 1$ ), der Oberflächendiffusion und der Sekundäreffekte aus dem Modell A.

$$\dot{h} + (uh)_x = 0 \quad (3.47)$$

$$\dot{\Gamma} + (u\Gamma)_x = 0 \quad (3.48)$$

$$u_{xx} = \mathcal{R}_s \mathcal{M} \Gamma_x - \mathcal{R}_s \mathcal{A} h^{-3} h_x + \mathcal{R}_s \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right) h h_x \quad (3.49)$$

Die Grundlösung ist gegeben durch

$$h_0 = \text{const.} ; \quad \Gamma_0 = \text{const.} ; \quad u_0 = 0 .$$

Die Feldfunktionen werden nun als asymptotische Reihen in den Potenzen des kleinen Parameters  $\epsilon$  dargestellt. Es wird wieder eine Mehrskalenstörungsrechnung durchgeführt. Dazu wird die langsame Zeitskala  $T$  benötigt.

$$h(x, t) = h_0 + \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \dots$$

$$\Gamma(x, t) = \Gamma_0 + \epsilon \Gamma_1(x, t) + \epsilon^2 \Gamma_2(x, t) + \dots$$

$$u(x, t) = \epsilon u_1(x, t) + \epsilon^2 u_2(x, t) + \dots$$

$$(\cdot)' = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial(\cdot)}{\partial T}$$

Die erste Näherung liefert das lineare Stabilitätskriterium.

$$h_0 b_0 + \Gamma_0 \mathcal{M} \geq 0 \quad (3.50)$$

$$\text{mit } b_0 := \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right) h_0 - \mathcal{A} h_0^{-3} \quad (3.51)$$

$$b'_0 := \frac{db_0}{dh_0}$$

Der Koeffizient  $b_0$  wird nun als Verzweigungsparameter um die neutrale Stabilitätslage entwickelt.

$$b_0 = -\frac{\Gamma_0}{h_0} \mathcal{M} + \epsilon \operatorname{sgn}(\Delta b)$$

Mit dem Lösungsansatz

$$h_1(x, t) = A(x, T) \quad (3.52)$$

erhält man als Lösbarkeitsbedingung der zweiten Näherung eine Evolutionsgleichung vom Verhulst-Typ für die Amplitudenfunktion  $A(x, T)$ .

$$A_T + \mathcal{R}_s h_0 \left( \operatorname{sgn}(\Delta b) + \frac{1}{2} b'_0 A \right) A = 0 \quad (3.53)$$

Der Marangoni-Effekt hat hier keinen Einfluß auf die Amplitudenevolution. Nur das Stabilitätskriterium der linearisierten Theorie wird durch den Marangoni-Effekt beeinflusst. Bei Berücksichtigung der elektrischen Doppelschichten ergeben sich qualitativ keine neuen Erkenntnisse, weil dieser Effekt in seiner mathematischen Struktur den Hydrationskräften sehr ähnlich ist. Der Koeffizient  $b_0$  und seine Ableitung nach  $h_0$  wären um ein Glied erweitert. Im superkritischen Fall ( $\Delta b < 0$ ) ergeben sich die Möglichkeiten des Kollaps und der verzweigten Lösung.

Eine neues Gleichgewicht existiert, wenn

$$\Delta b < 0 \quad ; \quad b'_0 > 0 \, .$$

$$\Rightarrow \quad A = \frac{2}{b'_0} = \text{const.}$$

Der Fluidfilm kollabiert in endlicher Zeit, wenn

$$\Delta b < 0 \quad ; \quad b'_0 < 0 \, .$$

Die Kollapszeit ( $T_B$  burst time) ergibt sich zu

$$T_B = -\frac{1}{2\mathcal{R}_s h_0} \ln \left( 1 - \frac{\mathcal{R}_s h_0}{0.5 \mathcal{R}_s h_0 b'_0 A_0 + \mathcal{R}_s h_0} \right) \, .$$

$$t_B = -\frac{1}{2\epsilon \mathcal{R}_s h_0} \ln \left( 1 - \frac{\mathcal{R}_s h_0}{0.5 \mathcal{R}_s h_0 b'_0 A_0 + \mathcal{R}_s h_0} \right) \quad (\text{Originalzeitskala})$$

Das zweite neuartige Verzweigungsszenario ergibt sich ebenfalls aus dem Modell A, wenn man unterstellt, die Oberfläche besäße keine Mobilität ( $u \equiv 0$ ). Es werden diesmal nur die London-van der Waals-Kräfte und die Hydrationskräfte berücksichtigt. Die resultierende Evolutionsgleichung für die Schichtdicke besitzt in diesem Fall exakt die gleiche Form, wie im Fall eines dünnen Films auf einem festen Untergrund.

$$\dot{h} + \frac{\mathcal{R}\mathcal{A}}{3} (h^{-1} h_x)_x - \frac{\mathcal{R}\mathcal{Y}}{3} \left( h^3 \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) h_x \right)_x = 0 \quad (3.54)$$

Diese Differentialgleichung wird nun um die konstante Ruhelösung  $h_0$  entwickelt. Auch hier kommt wieder die Mehrskalenstörungsrechnung zum Einsatz.

$$h(x, t) = h_0 + \epsilon h_1(x, t) + \epsilon^2 h_2(x, t) + \dots$$

$$(\cdot)' = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial(\cdot)}{\partial T}$$

Aus der ersten Näherung ergibt sich hier wieder das Stabilitätskriterium der linearisierten Theorie.

$$\varphi_0 := \frac{\mathcal{R}}{3} \left( \mathcal{Y} h^3 \exp \left( -\frac{2h}{\Lambda} \right) - \mathcal{A} h^{-1} \right) \geq 0 \quad (3.55)$$

$$\varphi_0' := \frac{d\varphi_0}{dh_0}$$

Der Koeffizient  $\varphi_0$  wird nun als Verzweigungsparameter um die neutrale Stabilitätslage entwickelt.

$$\varphi_0 = \epsilon \operatorname{sgn}(\Delta\varphi)$$

Mit dem Ansatz

$$h_1(x, t) = A(x, T) \quad (3.56)$$

erhält man als Lösbarkeitsbedingung der zweiten Näherung eine Evolutionsgleichung vom Typ einer nichtlinearen Diffusionsgleichung für die Amplitudenfunktion  $A(x, T)$ .

$$A_T - \frac{\mathcal{R}}{3} \operatorname{sgn}(\Delta\varphi) A_{xx} - \frac{\mathcal{R}}{3} \varphi_0' (AA_x)_x = 0 \quad (3.57)$$

Diese Gleichung besitzt im Fall  $\Delta\varphi < 0$  und  $\varphi_0' > 0$  die stabile verzweigte Lösung

$$A = \frac{1}{\varphi_0'}.$$

Im Fall  $\Delta\varphi < 0$  und  $\varphi_0' < 0$  findet ein Kollaps in endlicher Zeit statt. Mit der Transformation

$$B := -\frac{1}{\varphi_0'} + A$$

erhält man eine Zeldovich-Barenblatt-Gleichung [4], die in der Zeit rückwärts gerichtet ist.



$$B_T - \frac{\mathcal{R}}{3} \varphi_0' (BB_x)_x = 0 \quad (3.58)$$

$$B_T + a^2 (BB_x)_x = 0 \quad (3.59)$$

Im Fall selbstähnlicher Anfangsstörungen lassen analytische Lösungen der Zeldovich-Barenblatt-Gleichung angeben.

$$\tau := T_B - T$$

$$B_\tau - a^2 (BB_x)_x = 0$$

$$B(x, \tau) = \tau^{-1/3} \phi(\xi)$$

$$\text{mit } \xi := x \tau^{-1/3}$$

$$-\frac{1}{3}(\xi \phi)_\xi - a^2 (\phi \phi_\xi)_\xi = 0 \quad (3.60)$$

Als Lösung erhält man

$$\phi(\xi) = \phi_0 - \frac{\xi^2}{6 a^2}. \quad (3.61)$$

$$B(x, T) = (T_B - T)^{-1/3} \phi_0 - \frac{x^2}{6 a^2 (T_B - T)} \quad (3.62)$$

Aus der Anfangsbedingung

$$B(x, 0) = B_0 - k x^2$$

ergibt sich die Kollapszeit  $T_B$  zu

$$T_B = \frac{1}{6 a^2 k} = -\frac{1}{2 \mathcal{R} \varphi_0' k}. \quad (3.63)$$



## Kapitel 4

# Stark nichtlineare Systeme

Einige Asymptotiken lassen sich unter Beibehaltung des nichtlinearen Charakters der Gleichungen mit relativ geringem Aufwand numerisch simulieren. Man erhält so alternativ zur Landau-Theorie Werte für die Zeitspanne zwischen dem Aufbringen einer Störung und dem Kollaps der Fluidlamelle. Die numerisch ermittelten Kollapszeiten werden einen Eindruck vermitteln, inwieweit und unter welchen Voraussetzungen die Aussagen der Landau-Theorie quantitativ präzise sind.

Die Koexistenz des common black films und des Newton black films und die Ausbreitung von Fronten sind nicht an die Hyperbolizität der Modellgleichungen gebunden. Die dispersiven Modelle beinhalten diese Phänomene ebenfalls, es können sich allerdings keine Stöße mit verschwindender Dicke entwickeln. Die Feldgrößen ändern sich im Fall dispersiv-dissipativer Gleichungen stetig über eine endliche Stoßbreite. Da die Gleichungen der stationären Bewegung nicht mehr vollständig analytisch integriert werden können, kommen auch hier numerische Verfahren zum Einsatz.

### 4.1 Numerische Simulation des Kollapsprozesses

Das Kollapsverhalten dünner fluider Filme kann auch mit numerischen Methoden untersucht werden. Dies wurde erstmals von Williams und Davis [46] anhand der Gleichung  $\dot{h} + (h^{-1}h_x)_x = 0$  durchgeführt. Spätere Arbeiten ([33], [17], [18]) wurden sowohl in den physikalischen Modellen umfangreicher als auch in den numerischen Methoden aufwendiger. In dieser Arbeit kommen nur einfachste numerische Methoden (explizite Differenzenverfahren) zum Einsatz. Die numerischen Simulationen sollen lediglich zeigen, inwieweit die Landau-Theorie in der Lage ist, das postkritische Verhalten qualitativ und quantitativ zu beschreiben.

Alle folgenden Modelle gehen asymptotisch aus den Basismodellen A und B hervor, wenn man die Trägheitsglieder vernachlässigt. Unterschieden werden die Asymptotiken nach Herkunft (Modell A oder Modell B), Berücksichtigung der Netzmittel und Berücksichtigung der Hydrationskräfte. Es ergeben sich auf diese Weise insgesamt 8 Untermodelle. Die Landau-Koeffizienten der jeweiligen Modelle werden zusätzlich angegeben. Sie sind notwendig, um quantitative Vergleiche der Kollapszeiten durchführen zu können.

Modell A.1 (keine Netzmittel)

$$\dot{h} + (uh)_x = 0$$

$$\mathcal{R}_s^{-1} u_{xx} = -\beta(h) h_x - \mathcal{C} h h_{xxx}$$

Modell A.1.1 :  $\beta(h) = \mathcal{A} h^{-3}$  (ohne Hydrationskräfte)

$$\text{Modell A.1.2 : } \beta(h) = \mathcal{A} h^{-3} - \mathcal{Y} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$$

$$s_L = \mathcal{R}_s h_0 k^2 \text{sgn}(\delta \mathcal{C})$$

$$s_N = -\mathcal{R}_s h_0 \left( \frac{(\beta'_0 - \mathcal{C} k^2)(\beta'_0 - 7 \mathcal{C} k^2)}{6 \mathcal{C} h_0 k^2} + \frac{1}{2} \beta''_0 \right)$$

Modell B.1 (keine Netzmittel)

$$\dot{h} + (uh)_x = 0$$

$$4 \bar{\mathcal{R}}^{-1} (h u_x)_x = -\bar{\beta}(h) h_x - \bar{\mathcal{C}} h h_{xxx}$$

Modell B.1.1 :  $\bar{\beta}(h) = \bar{\mathcal{A}} h^{-3}$  (ohne Hydrationskräfte)

$$\text{Modell B.1.2 : } \bar{\beta}(h) = \bar{\mathcal{A}} h^{-3} - \bar{\mathcal{Y}} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$$

$$s_L = \frac{\bar{\mathcal{R}}}{4} k^2 \text{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}})$$

$$s_N = -\frac{\bar{\mathcal{R}}}{4} \left( \frac{(\bar{\beta}'_0 - \bar{\mathcal{C}} k^2)(\bar{\beta}'_0 - 7 \bar{\mathcal{C}} k^2)}{6 \bar{\mathcal{C}} h_0 k^2} + \frac{1}{2} \bar{\beta}''_0 \right)$$

Modell A.2

$$\dot{h} + (uh)_x = 0$$

$$\dot{\Gamma} + (u\Gamma)_x + \mathcal{P}_s^{-1} \Gamma_{xx} = 0$$

$$\mathcal{R}_s^{-1} u_{xx} = \mathcal{M} \Gamma_x - \beta(h) h_x - \mathcal{C} h h_{xxx}$$

Modell A.2.1 :  $\beta(h) = \mathcal{A} h^{-3}$  (ohne Hydrationskräfte)

Modell A.2.2 :  $\beta(h) = \mathcal{A} h^{-3} - \mathcal{Y} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$

$$s_L = \frac{h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta \mathcal{C})}{\mathcal{R}_s^{-1} k^2 + \mathcal{P}_s \mathcal{M} \Gamma_0}$$

$$s_N = -\frac{(\beta'_0 - 7 \mathcal{C} k^2) \frac{\beta'_0 - \mathcal{C} k^2}{6 \mathcal{C}} + \frac{h_0 k^2}{2} \beta''_0}{\mathcal{R}_s^{-1} k^2 + \mathcal{P}_s \mathcal{M} \Gamma_0}$$

Modell B.2

$$\dot{h} + (uh)_x = 0$$

$$\dot{\Gamma} + (u\Gamma)_x + \bar{\mathcal{P}}_s^{-1} \Gamma_{xx} = 0$$

$$4 \bar{\mathcal{R}}^{-1} (hu_x)_x = \bar{\mathcal{M}} \Gamma_x - \bar{\beta}(h) h_x - \bar{\mathcal{C}} h h_{xxx}$$

Modell B.2.1 :  $\bar{\beta}(h) = \bar{\mathcal{A}} h^{-3}$  (ohne Hydrationskräfte)

Modell B.2.2 :  $\bar{\beta}(h) = \bar{\mathcal{A}} h^{-3} - \bar{\mathcal{Y}} h \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)$

$$s_L = \frac{h_0 k^4 \operatorname{sgn}(\delta \bar{\mathcal{C}})}{4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} k^2 + \bar{\mathcal{P}}_s \bar{\mathcal{M}} \Gamma_0}$$

$$s_N = -\frac{(\bar{\beta}'_0 - 7 \bar{\mathcal{C}} k^2) \frac{\bar{\beta}'_0 - \bar{\mathcal{C}} k^2}{6 \bar{\mathcal{C}}} + \frac{h_0 k^2}{2} \bar{\beta}''_0}{4 h_0 \bar{\mathcal{R}}^{-1} k^2 + \bar{\mathcal{P}}_s \bar{\mathcal{M}} \Gamma_0}$$

Parameterwahl Modell A

allgemein :  $\mathcal{R}_s = 1$  ;  $\mathcal{A} = 1$  ;  $h_0 = 1$  ;  $k = 1$  ;  $A_0 = 0.5$

A.1.1 :  $\mathcal{C} = 1 - \epsilon^2$  ;  $\mathcal{Y} = 0$

A.1.2 :  $\mathcal{C} = 0.7979 - \epsilon^2$  ;  $\mathcal{Y} = 30$  ;  $\Lambda = 0.4$

A.2.1 :  $\mathcal{C} = 1 - \epsilon^2$  ;  $\mathcal{M} = 1$  ;  $\mathcal{P}_s = 1$  ;  $\mathcal{Y} = 0$

A.2.2 :  $\mathcal{C} = 0.7979 - \epsilon^2$  ;  $\mathcal{Y} = 30$  ;  $\Lambda = 0.4$  ;  $\mathcal{M} = 1$  ;  $\mathcal{P}_s = 1$

In der folgenden Abbildung wird die Evolution der Filmdicke für Modell A.1.1 mit  $\epsilon = 0.1$  dargestellt

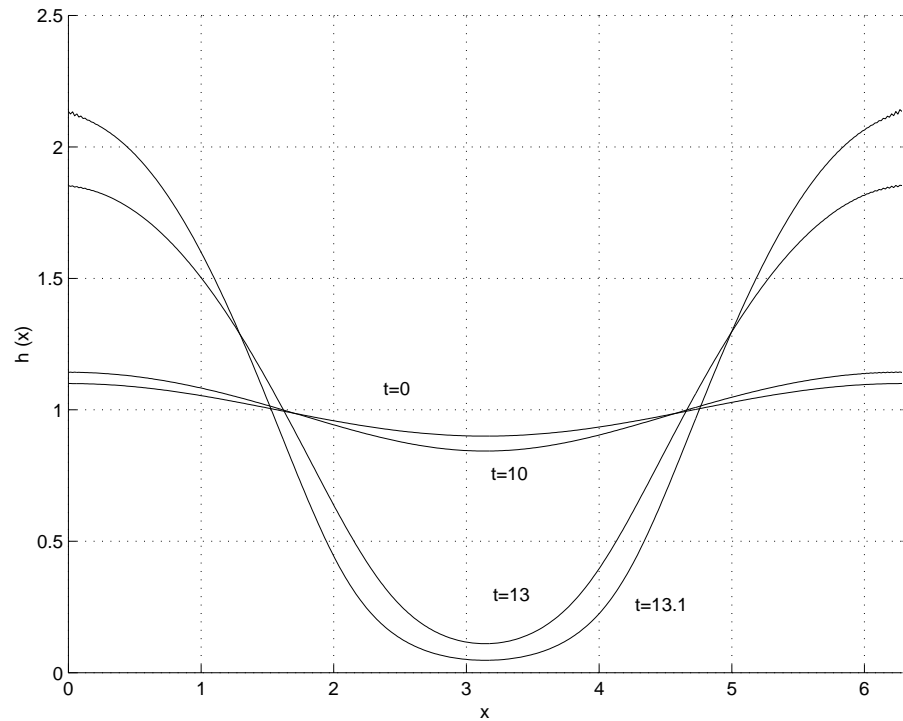


Abb. 3.2

Abb. 4.2

In der nächsten Grafik wird die zeitliche Entwicklung der Schichtdicke in der Mitte des Intervalls beschrieben. Kurz vor dem Kollaps vollzieht sich die Ausdünnung mit ständig wachsender Beschleunigung, was an der nahezu vertikalen Tangente erkennbar ist.

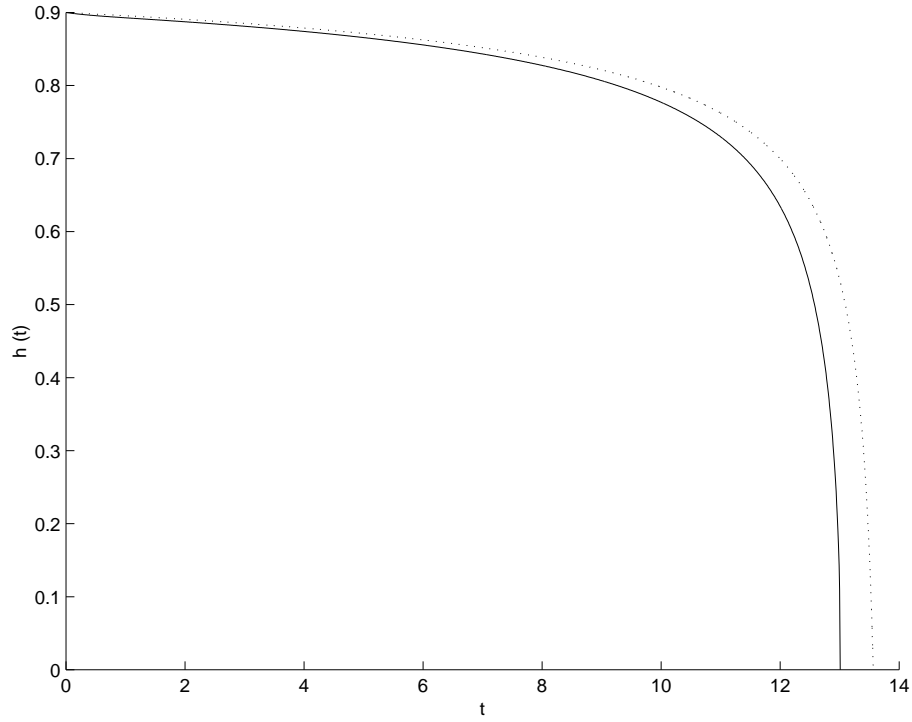


Abb. 4.3

— : nichtlineare Theorie (Numerik)

... : schwach nichtlineare Theorie

Der Vergleich zwischen Landau-Theorie und Numerik ergibt nur geringfügige Unterschiede, während die linearisierte Theorie die Kollapszeit ( $t_L = 299.57$ ) um mehr als eine Größenordnung überschätzt.

#### Parameterwahl Modell B

allgemein :  $\bar{\mathcal{R}} = 1$  ;  $\bar{\mathcal{A}} = 1$  ;  $h_0 = 1$  ;  $k = 1$  ;  $A_0 = 0.5$

B.1.1 :  $\bar{\mathcal{C}} = 1 - \epsilon^2$  ;  $\bar{\mathcal{Y}} = 0$

B.1.2 :  $\bar{\mathcal{C}} = 0.7979 - \epsilon^2$  ;  $\bar{\mathcal{Y}} = 30$  ;  $\Lambda = 0.4$

B.2.1 :  $\bar{\mathcal{C}} = 1 - \epsilon^2$  ;  $\bar{\mathcal{M}} = 1$  ;  $\bar{\mathcal{P}}_s = 1$  ;  $\bar{\mathcal{Y}} = 0$

B.2.2 :  $\bar{\mathcal{C}} = 0.7979 - \epsilon^2$  ;  $\bar{\mathcal{Y}} = 30$  ;  $\Lambda = 0.4$  ;  $\bar{\mathcal{M}} = 1$  ;  $\bar{\mathcal{P}}_s = 1$

Analog zu Modell A.1.1 wird nun die zeitliche Entwicklung des Films für Modell B.1.1 mit  $\epsilon = 0.1$  betrachtet. Im Bild werden die Schichtdicken für die Zeiten  $t = 0$ ,  $t = 40$ ,  $t = 45$ ,  $t = 48$ ,  $t = 48.83$  und  $t = 48.84$  dargestellt.

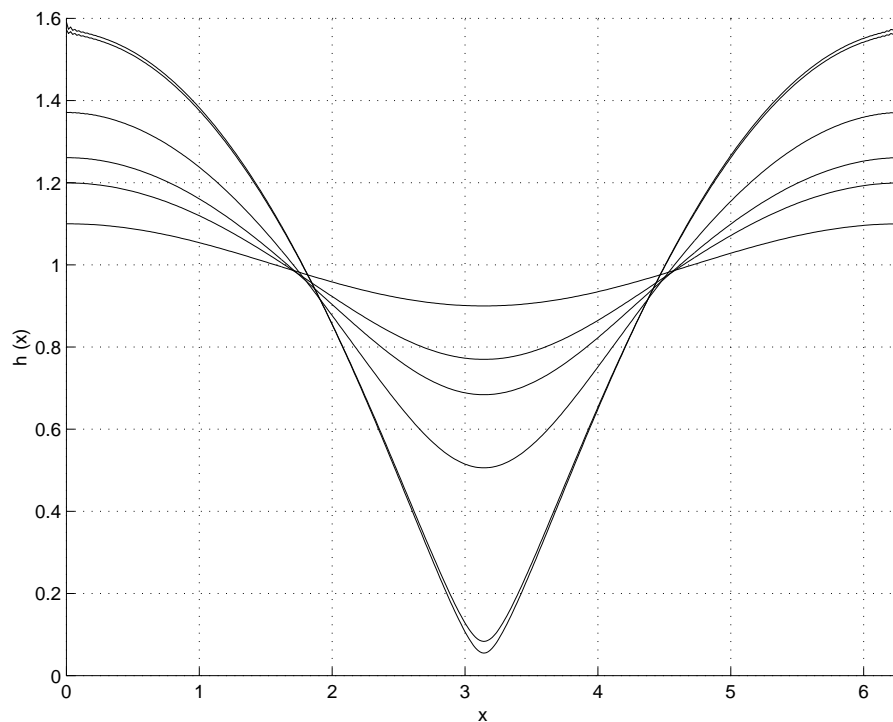


Abb. 4.4

Die Ausdünnung vollzieht sich hier lokalisierter als zuvor, was an der spitzeren Geometrie der Einstülpung zu erkennen ist. Dieser Verlauf ist eine Konsequenz der dickenproportionalen Trouton-Viskosität. Wenn man neben der Trouton-Viskosität zusätzlich eine kleine Oberflächenviskosität, die bei verschwindender Dicke endlich bleibt, mitberücksichtigt, erhält man wieder die stumpfen Verläufe wie bei Modell A.1.1.



Der zeitliche Dickenverlauf in der Intervallmitte dient wieder dem Vergleich zwischen der numerischen Simulation und den schwach nichtlinearen Resultaten.

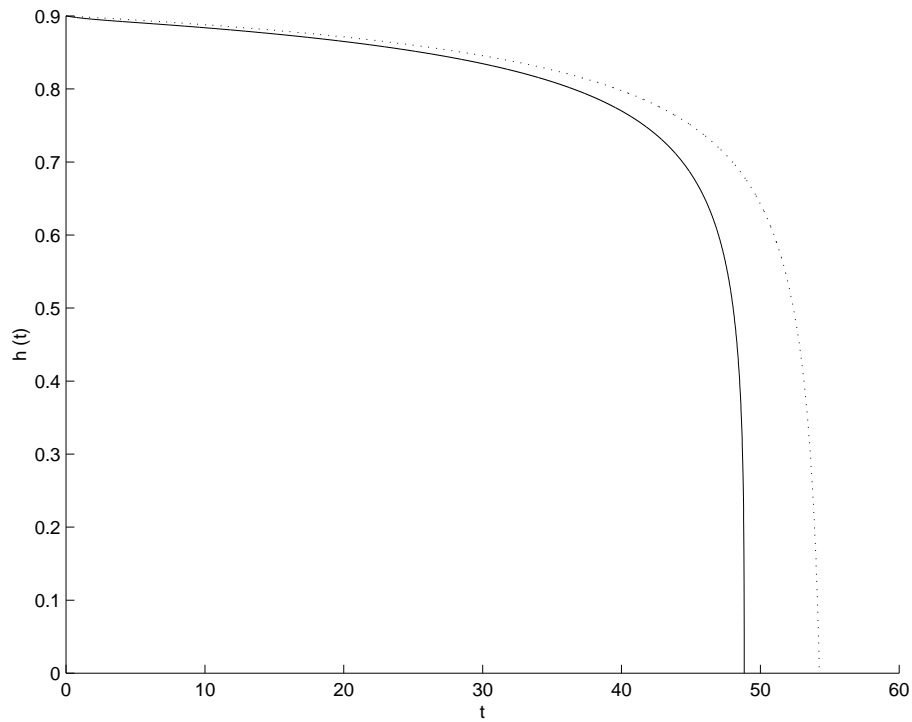


Abb. 4.5

— : nichtlineare Theorie (Numerik)

... : schwach nichtlineare Theorie

Der Vergleich der beiden Theorien ergibt hier qualitativ nichts Neues. Die burst-time erscheint als gute Näherung für die wahre Kollapszeit. An dieser Stelle sei vorweggenommen, daß alle berechneten Kollapszeiten der Landau-Theorie die numerischen Kollapszeiten etwas überschätzten, sofern die Filme kollabierten.

Alle acht Untermodelle wurden für  $\epsilon = 0.1$  und  $\epsilon = 0.1\sqrt{10}$  durchgerechnet. Der größere Wert von  $\epsilon$  dient der Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der Landau-Theorie. Es wurden schließlich die linearen Kollapszeiten, die schwach nichtlinearen Kollapszeiten und die numerischen Kollapszeiten ermittelt. Die Ergebnisse der Rechnungen werden nun in einer tabellarischen Übersicht dargestellt.

Modell	$\epsilon$	$A_0$	$t_L$	$t_B$	$t_N$	Abweichung
A.1.1	0.1	0.5	299.57	13.72	13.01	5.5 %
A.1.1	$0.1\sqrt{10}$	0.5	18.44	1.372	1.198	14.5 %
A.1.2	0.1	0.5	299.57	17.82	15.93	11.9 %
A.1.2	$0.1\sqrt{10}$	0.5	18.44	1.782	1.45	22.9 %
B.1.1	0.1	0.5	1198.29	54.88	48.85	12.4 %
B.1.1	$0.1\sqrt{10}$	0.5	73.78	5.488	2.99	83.5 %
B.1.2	0.1	0.5	1198.29	71.28	62.75	13.6 %
B.1.2	$0.1\sqrt{10}$	0.5	73.78	7.128	3.64	95.8 %
A.2.1	0.1	0.5	599.14	27.44	22.27	23.2 %
A.2.1	$0.1\sqrt{10}$	0.5	36.88	2.744	1.45	89.2 %
A.2.2	0.1	0.5	599.14	35.65	29.64	20.3 %
A.2.2	$0.1\sqrt{10}$	0.5	36.88	3.565	1.75	103.7 %
B.2.1	0.1	0.5	1497.85	68.60	59.97	14.8 %
B.2.1	$0.1\sqrt{10}$	0.5	92.20	6.86	3.31	107.3 %
B.2.2	0.1	0.5	1497.85	89.13	77.33	15.3 %
B.2.2	$0.1\sqrt{10}$	0.5	92.20	8.913	4.07	119.0 %
A.1.a	0.1	0.5	299.57	13.72	$\infty$	—

$$\text{Abweichung : } \frac{|t_B - t_N|}{t_N}$$

Die Übereinstimmung zwischen den numerischen Ergebnissen und der Landau-Theorie ist für  $\epsilon = 0.1$  erstaunlich gut. Man kann erwarten, daß die Abweichungen zwischen den numerischen und den schwach nichtlinearen Resultaten mit schrumpfendem  $\epsilon$  ebenfalls immer kleiner werden. Es zeigt sich darüberhinaus, daß die asymptotische Theorie umso robuster ist, je weniger Effekte berücksichtigt werden. Interessant erscheint auch die letzte Simulation in der Tabelle, denn hier ergibt sich qualitativ ein neues Ergebnis. Außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Landau-Theorie entstehen unter starken Einflüssen von Nichtlinearitäten stabile Muster.

Das Modell A.1.a ist eine Erweiterung von Modell A.1, in der Hydrationskräfte von der Größenordnung  $\epsilon^4$  eingeführt werden. Im Landau-Kalkül ergeben sich deswegen keine Unterschiede zu Modell A.1.

## 4.2 Musterbildung

Im Mittelpunkt stehen hier Muster, die sich im stark Nichtlinearen ausbilden. Das Modell A.1.a stellt ein Beispiel dar, in dem diese starken Abweichungen von der schwach nichtlinearen Theorie zu Tage treten. Es wurde die folgende Parameterauswahl getroffen :

Modell A.1.a

$$\mathcal{A} = 1 \quad ; \quad \mathcal{R}_s = 1 \quad ; \quad \mathcal{Y} = 50000 \quad ; \quad \Lambda = 0.1$$

$$\epsilon = 0.1 \quad ; \quad k = 1 \quad ; \quad \mathcal{C} = 1 - \epsilon^2 \quad ; \quad h_0 = 1$$

$$h(x, t = 0) = 1 + \epsilon \cos kx \quad ; \quad u(x, t = 0) = 0$$

$$\mathcal{Y} h_0 \exp\left(-\frac{2h_0}{\Lambda}\right) = 0.000103 = \mathcal{O}(\epsilon^4)$$

Wie bereits vorher erwähnt, findet bei Modell A.1.a kein Kollaps statt. Es ergeben sich stattdessen für hinreichend lange Beobachtungszeiträume stationäre, superkritisch stabile Lösungen. Die Form des Musters ist hier nur vom stationären Anteil der Differentialgleichungen abhängig. Die Zeitskala bis zum Auftreten dieser neuen, stabilen Konfiguration ist von der Größenordnung der finite-burst-time ( $t_B$ ).

Die Filmdicke wird für die Zeitpunkte  $t_1 = 10.0$ ,  $t_2 = 12.0$ ,  $t_3 = 12.5$ ,  $t_4 = 13.0$  und  $t_5 = 14.0$  grafisch dargestellt.

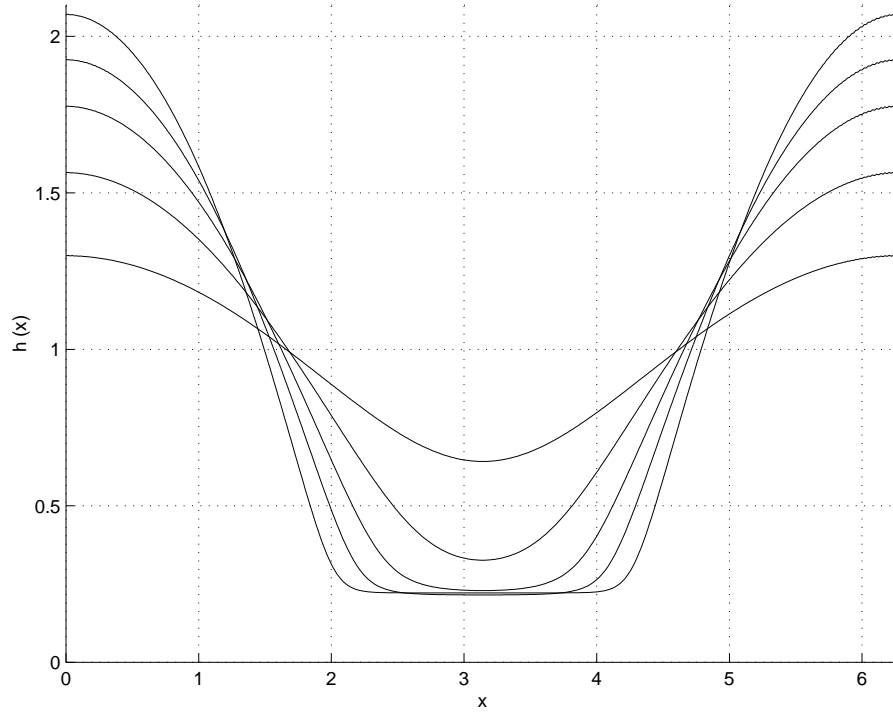


Abb. 4.6

Interessant erscheint ebenfalls die Darstellung der Schichtdicke in der Mitte des Intervalls als Funktion der Zeit ( $h(x = \pi, t)$ ).

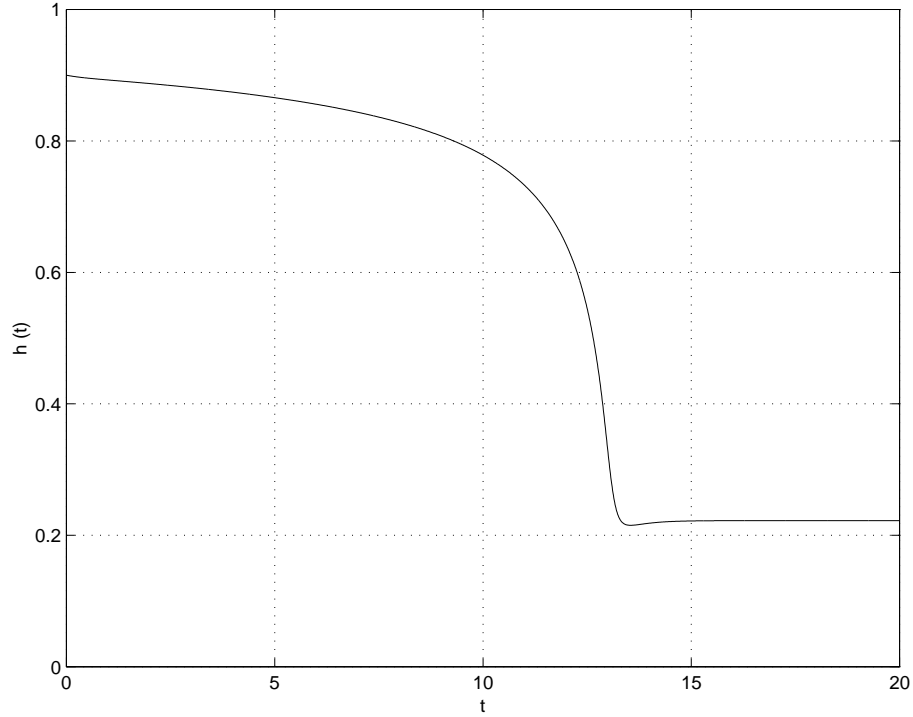


Abb. 4.7

In der Nähe von  $h \approx 0.2$  existiert offenbar eine Potentialbarriere, die zu einem stabilen Newton black film führt. Aus dem Zeitverlauf ist erkennbar, daß die Stabilisierung in der Nähe der burst time ( $t_B = 13.72$ ) eintritt. Für Zeiten  $t > 15.0$  erscheint das Muster stationär. Das stationäre Muster hängt nur vom Verhältnis zwischen  $\beta(h)$  und  $\mathcal{C}$  und den räumlichen Abmessungen des Problems ab. Die Form der stationären Lösung ist bei den gewählten Anfangsbedingungen unabhängig von der Wahl des Modells, allerdings unterscheiden sich die Anlaufzeiten etwa in gleicher Weise wie die Kollapszeiten voneinander. In der Nähe von  $t = t_B$  ist eine kleine Unterschwingung zu erkennen. Dieses Phänomen wird umso ausgeprägter, je kleiner das Verhältnis von  $k_{min}/k_c$  ist.

$k_{min}$  : kleinstmögliche Wellenzahl, die in das Intervall paßt

$k_c$  : kritische Wellenzahl der linearisierten Theorie

stationäre Differentialgleichung :

$$\beta(h) h_x + \mathcal{C} h_{xxx} = 0 \quad (4.1)$$

Nach hinreichend langer Zeit erhält man schließlich die folgende Form, die zugleich Lösung der stationären Differentialgleichung ist.

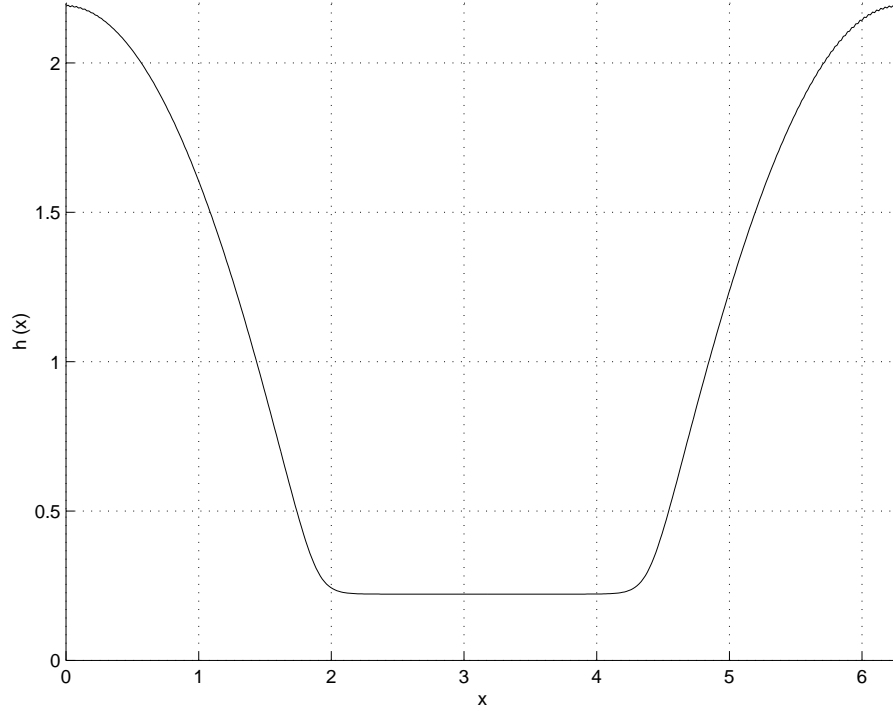


Abb. 4.8

### 4.3 Stationäre Wellen

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit Wellenfronten konstanter Geschwindigkeit, die Gebiete unterschiedlicher Dicke miteinander verbinden. Auf diese Weise könnten zwei verschiedene Filmdicken miteinander verbunden werden, die unterschiedlichen Stabilitätsregimen angehören (Übergang zwischen CBF und NBF). Bei den folgenden Modellen werden sowohl die Sekundäreffekte und die Oberflächendiffusion vernachlässigt.

Modell A

$$\dot{h} + (Uh)_x = 0 \quad (4.2)$$

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = 0 \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} & -\mathcal{R}_s^{-1} U_{xx} - \mathcal{C} h h_{xxx} = \\ & = -\mathcal{M} \Gamma_x + \mathcal{A} h^{-3} h_x - \mathcal{U} \exp\left(-\frac{2h}{\Delta}\right) h h_x - \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right) h h_x \end{aligned} \quad (4.4)$$

Es werden nun Lösungen gesucht, die sich mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$  fortbewegen. Dazu wird der folgende Ansatz gewählt.

$$h(x, t) = H(x - vt) \ ; \ \Gamma(x, t) = G(x - vt) \ ; \ U(x, t) = W(x - vt)$$

Man erhält nun die Differentialgleichungen der stationären Bewegung.

$$-v H' + (W H)' = 0 \tag{4.5}$$

$$-v G' + (W G)' = 0 \tag{4.6}$$

$$\begin{aligned} & -\mathcal{R}_s^{-1} W'' - \mathcal{C} H H''' + \mathcal{M} G' = \\ & = \mathcal{A} H^{-3} H' - \mathcal{U} \exp\left(-\frac{2H}{\Delta}\right) H H' - \mathcal{Y} \exp\left(-\frac{2H}{\Lambda}\right) H H' \end{aligned} \tag{4.7}$$

Für diese Gleichungen kann zumindest ein erstes Integral in geschlossener Form angegeben werden.

$$(W - v)H = K_1 \tag{4.8}$$

$$(W - v)G = K_2 \tag{4.9}$$

$$\begin{aligned} & -K_3 - \mathcal{R}_s^{-1} W' + \mathcal{M} G + \frac{\mathcal{A}}{2} H^{-2} - \mathcal{C} \left( H H'' - \frac{1}{2} (H')^2 \right) = \\ & = \mathcal{U} \left( \frac{\Delta H}{2} + \frac{\Delta^2}{4} \right) \exp\left(-\frac{2H}{\Delta}\right) + \mathcal{Y} \left( \frac{\Lambda H}{2} + \frac{\Lambda^2}{4} \right) \exp\left(-\frac{2H}{\Lambda}\right) \end{aligned} \tag{4.10}$$

Die folgenden Beziehungen werden genutzt, um die Größen  $G$  und  $W$  aus dem Differentialgleichungssystem zu eliminieren.

$$G = \frac{K_2}{K_1} H$$

$$W = K_1 H^{-1} + v$$

$$W' = -K_1 H^{-2} H'$$

Durch Elimination von  $G$  und  $W$  erhält man für  $H$  eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$\mathcal{C} H H'' - \frac{1}{2} \mathcal{C} (H')^2 = \mathcal{R}_s^{-1} K_1 H^{-2} H' + \varphi(H) \quad (4.11)$$

$$\varphi(H) := (-K_3 + \mathcal{M} \frac{K_2}{K_1} H + \frac{\mathcal{A}}{2} H^{-2} -$$

$$-\mathcal{U} \left( \frac{\Delta H}{2} + \frac{\Delta^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H}{\Delta} \right) - \mathcal{Y} \left( \frac{\Lambda H}{2} + \frac{\Lambda^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H}{\Lambda} \right) \quad (4.12)$$

Modell B

$$\dot{h} + (Uh)_x = 0 \quad (4.13)$$

$$\dot{\Gamma} + (U\Gamma)_x = 0 \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} & h(\dot{U} + UU_x) - 4\bar{\mathcal{R}}^{-1}(hU_x)_x - \bar{\mathcal{C}} hh_{xxx} = \\ & = -\bar{\mathcal{M}}\Gamma_x + \bar{\mathcal{A}}h^{-3}h_x - \bar{\mathcal{U}} \exp\left(-\frac{2h}{\Delta}\right)hh_x - \bar{\mathcal{Y}} \exp\left(-\frac{2h}{\Lambda}\right)hh_x \end{aligned} \quad (4.15)$$

Differentialgleichungen der stationären Bewegung :

$$h(x, t) = H(x - vt) \ ; \ \Gamma(x, t) = G(x - vt) \ ; \ U(x, t) = W(x - vt)$$

$$-v H' + (W H)' = 0 \quad (4.16)$$

$$-v G' + (W G)' = 0 \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} & H(W - v)W' - 4\bar{\mathcal{R}}^{-1}(HW')' - \bar{\mathcal{C}} HH''' + \bar{\mathcal{M}}G' = \\ & = \bar{\mathcal{A}}H^{-3}H' - \bar{\mathcal{U}} \exp\left(-\frac{2H}{\Delta}\right)HH' - \bar{\mathcal{Y}} \exp\left(-\frac{2H}{\Lambda}\right)HH' \end{aligned} \quad (4.18)$$

Integration ergibt :

$$(W - v)H = K_4 \quad (4.19)$$

$$(W - v)G = K_5 \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} & K_4 W - K_6 - 4\bar{\mathcal{R}}^{-1}HW' + \bar{\mathcal{M}}G + \frac{\bar{\mathcal{A}}}{2}H^{-2} - \bar{\mathcal{C}}\left(HH'' - \frac{1}{2}(H')^2\right) = \\ & = \bar{\mathcal{U}}\left(\frac{\Delta H}{2} + \frac{\Delta^2}{4}\right)\exp\left(-\frac{2H}{\Delta}\right) + \bar{\mathcal{Y}}\left(\frac{\Lambda H}{2} + \frac{\Lambda^2}{4}\right)\exp\left(-\frac{2H}{\Lambda}\right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$G = \frac{K_5}{K_4}H$$

$$W = K_4 H^{-1} + v$$

$$W' = -K_4 H^{-2}H'$$



Stoßbeziehungen :

$$K_4 = (W_1 - v)H_1 = (W_2 - v)H_2$$

$$K_5 = (W_1 - v)G_1 = (W_2 - v)G_2$$

$$\begin{aligned} K_6 &= K_4 W_1 + \bar{\mathcal{M}} G_1 + \frac{1}{2} \bar{\mathcal{A}} H_1^{-2} - \bar{\mathcal{U}} \left( \frac{\Delta H_1}{2} + \frac{\Delta^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H_1}{\Delta} \right) - \\ &\quad - \bar{\mathcal{Y}} \left( \frac{\Lambda H_1}{2} + \frac{\Lambda^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H_1}{\Lambda} \right) = \\ &= K_4 W_2 + \bar{\mathcal{M}} G_2 + \frac{1}{2} \bar{\mathcal{A}} H_2^{-2} - \bar{\mathcal{U}} \left( \frac{\Delta H_2}{2} + \frac{\Delta^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H_2}{\Delta} \right) - \\ &\quad - \bar{\mathcal{Y}} \left( \frac{\Lambda H_2}{2} + \frac{\Lambda^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H_2}{\Lambda} \right) \end{aligned}$$

Durch Elimination der Geschwindigkeit und der Netzmittelkonzentration erhält man für  $H$  wieder eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$\bar{\mathcal{C}} H H'' - \frac{1}{2} \bar{\mathcal{C}} (H')^2 = 4 \bar{\mathcal{R}}^{-1} K_4 H^{-1} H' + \bar{\varphi}(H) \quad (4.22)$$

$$\bar{\varphi}(H) := (v + K_4 H^{-1}) K_4 - K_6 + \bar{\mathcal{M}} \frac{K_5}{K_4} H + \frac{\bar{\mathcal{A}}}{2} H^{-2} -$$

$$-\bar{\mathcal{U}} \left( \frac{\Delta H}{2} + \frac{\Delta^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H}{\Delta} \right) - \bar{\mathcal{Y}} \left( \frac{\Lambda H}{2} + \frac{\Lambda^2}{4} \right) \exp \left( -\frac{2H}{\Lambda} \right) \quad (4.23)$$



# Kapitel 5

## Ausblick

### 5.1 Grenzschicht-Modell

Neben der Schmierfilmasymptotik (Modell A) und der Dehnströmungssymptotik (Modell B), könnte man die Prandtlsche Grenzschichttheorie verwenden, um ein weiteres Modell für die Filmdynamik zu erzeugen. Die Prandtlsche Grenzschichttheorie erlaubt die Berücksichtigung der Trägheiten der Oberfläche und der Volumenphase. Modell A konnte das zuvor nicht leisten, weil die Trägheit der Volumenphase im Rahmen der Schmierfilmtheorie immer vernachlässigt wurde. Da das Integral der Grenzschichtgleichungen über die Schichtdicke nicht analytisch bestimmbar ist, müßte man das Geschwindigkeitsprofil der Volumenphase mit einem geeigneten Verfahren, wie etwa dem Kármán-Pohlhausen-Verfahren, annähern.

### 5.2 Nichtgleichgewichts-Marangoni-Effekte

Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets angenommen, daß die Oberflächenspannung bei Schwankungen der Netzmittelkonzentration immer instantan ihren Gleichgewichtswert annimmt. Es ist aber zu erwarten, daß die Oberflächenspannung erst eine gewisse Zeit nach der Störung ihren Gleichgewichtszustand erreicht. Diesen Nichtgleichgewichtseffekt könnte man z.B. mit einem Relaxationsmodell beschreiben.

$$\tau \dot{\sigma} + \sigma = \sigma_{eq} = \sigma_0 - \alpha^2(\Gamma - \Gamma_0) \quad (5.1)$$

$\tau$  : Relaxationszeit

### 5.3 Akustik von Fluidlamellen

Die Größenordnungen der Geschwindigkeiten und Beschleunigungen, die kurz vor dem Kollaps auftreten, sind Indiz dafür, daß kompressible Effekte in der Volumenphase eine Rolle spielen können. Wenn sich der Kollapsprozeß akustisch mitteilt, ergäbe sich u.U. eine weitere Möglichkeit den Materialparametern der treibenden Kräfte habhaft zu werden.

## 5.4 Stationäre Lösungen

Die stationären Lösungen der nichtlinearen Theorie (Lösungen von (3.63)) wurden nur für eine eindimensionale Geometrie erzeugt. Es stellt sich die Frage der Stabilität solcher Lösungen, wenn das Lösungsgebiet und damit auch die Störungen zweidimensional sind. Die stationäre Differentialgleichung in zweidimensionaler Geometrie hat folgende Form.

$$\beta(h) \nabla h + \mathcal{C} \nabla \nabla^2 h = 0 \quad (5.2)$$

Neben der Stabilität der eindimensionalen Lösungen stellt auch die Generierung zweidimensionaler Lösungen einen interessanten Punkt für weitere Untersuchungen dar.

## 5.5 Strömungsinstabilitäten in den Oberflächen

Wenn man eine dünne Seifenhaut betrachtet, kann man sehr unregelmäßige Bewegungen auf der Oberfläche erkennen. Diese Bewegungen könnten ein zweidimensionales Analogon zur Turbulenz in dreidimensionalen Strömungen sein. Interessante Aufschlüsse könnte etwa die Stabilitätsanalyse eines schwach zeitabhängigen oder eines ortsabhängigen Grundzustandes bringen.

## 5.6 Bilder von Stoßfronten

Bei experimentellen Untersuchungen an Flüssigkeitsvorhängen entstanden einige Bilder, die einen qualitativen Eindruck davon vermitteln, wie stationäre Wellenfronten aussehen könnten.

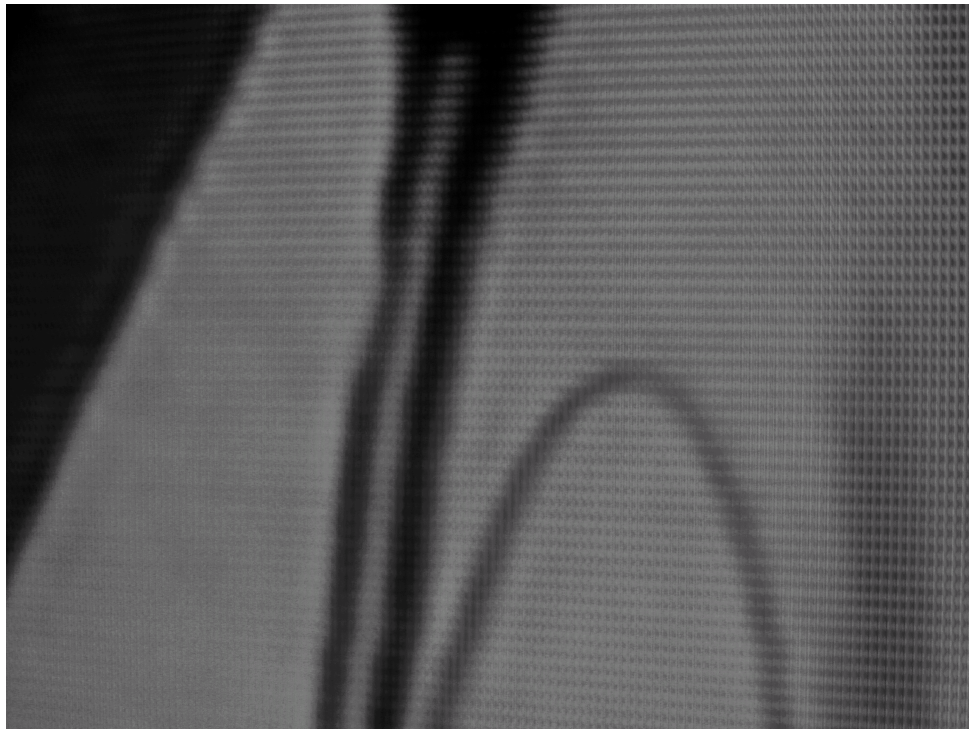


Abb. 5.1

In Abb. 5.1 kann man auf der rechten Bildhälfte einen nach unten geöffneten Bogen erkennen. Im Inneren des Bogens ist die Filmdicke deutlich dünner als außerhalb davon. Der Bogen selbst stellt die Form und die Lage der Stoßfront dar.